



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Tax. 8.

Kurze Anleitung

Prof. F. [illegible]
Ost. H.
Böhm.

zur

Auffindung der Gifte

und

stark wirkender Arzneistoffe.

Zum Gebrauche

in chemischen Laboratorien.

Von

Dr. Wilhelm Autenrieth,

Assistent am chem. Universitäts-Laboratorium (med. Fac.) zu Freiburg i. B.



Freiburg i. B. 1892.

Akademische Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr
(Paul Siebeck).

Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte.

Kurze Anleitung
zur
Auffindung der Gifte
und
stark wirkender Arzneistoffe.

Zum Gebrauche
in chemischen Laboratorien.

Von

Dr. Wilhelm Autenrieth,
I. Assistent am chem. Universit.-Laboratorium (med. Fac.) zu Freiburg i. B.



Freiburg i. B. 1892.
Akademische Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr
(Paul Siebeck).

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

Druck von C. A. Wagner in Freiburg i. B.

Vorwort.

Der vorliegende Leitfaden soll dem studirenden Pharmaceuten als kurze Anleitung bei den forensisch-chemischen Arbeiten im Laboratorium dienen. Es haben in dem Leitfaden nur diejenigen giftigen Stoffe Aufnahme gefunden, die gegenwärtig entweder als Arzneimittel gebraucht werden oder die von irgend einer technischen Bedeutung sind; und zwar sind hierbei nur solche Substanzen berücksichtigt worden, die als einheitliche chemische Körper erkannt sind, und die sich durch wohlcharakterisirte, unzweideutige chemische Reaktionen scharf nachweisen lassen. Ferner sind einige wichtige, wenn auch nur in grösserer Dosis stark wirkende, der Tabelle C des „Arzneibuches für das Deutsche Reich“ angehörende Stoffe, wie Acetanilid, Chloralhydrat, Cocaïn, Coffein, Phenacetin, Santonin, Sulfonal etc. dem Leitfaden einverleibt worden. Wenn diese Stoffe auch nur in den seltensten Fällen zu schwereren Vergiftungen Anlass geben mögen, so ist doch die genaue Kenntniss der Reaktionen dieser Körper, sowie der Methoden, welche zu ihrer Erkennung und Trennung von anderen Substanzen dienen können, für den Apotheker von hervorragender Bedeutung. — Die Rohstoffe der Tabelle C des Arzneibuches, wie Euphorbium, Gutti, Resina Jalappae etc. haben keine Aufnahme gefunden.

Das vorliegende Büchlein ist als Manuskript in etwas kürzerer Form seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium im Gebrauche und hat sich dabei im Allgemeinen als Hilfsmittel beim Unterricht bewährt. Ich habe mich daher entschlossen, dasselbe dem Drucke zu übergeben.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht, Herrn Professor E. BAUMANN für manche Rathschläge, die er mir bei Abfassung des Leitfadens ertheilt hat, meinen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Juni 1892.

Wilhelm Autenrieth.

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
Einleitung	1
I. Nachweis des Phosphors und der aus saurer Lösung flüchtigen organischen Stoffe	2
II. Nachweis der aus saurer Lösung nicht flüchtigen organischen Stoffe. (Untersuchung nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren) . .	16
III. Untersuchung auf Metallgifte	39
IV. Anhang: A. Untersuchung auf Oxalsäure	55
B. Untersuchung auf Coffein, Phenacetin Santonin, Sulfonal	56
C. Untersuchung von Blut:	
α) Nachweis von Blutflecken	59
β) Nachweis von Kohlenoxydblut	60
D. Alkaloïdreagentien	61

Einleitung.

Die Gifte, welche bei forensisch-chemischen Untersuchungen in Betracht kommen, können nach ihrem chemischen Verhalten in drei Gruppen eingetheilt werden; in:

- I. Stoffe, welche aus saurer Lösung flüchtig und mit Wasserdämpfen destillirbar sind;
- II. Organische Stoffe, welche aus saurer Lösung nicht flüchtig sind;
- III. Metallgifte.

Nach dieser Classification der Gifte zerfällt auch die gerichtlich-chemische Analyse in drei Hauptabschnitte, von denen ein jeder einen besonderen chemischen Untersuchungsgang erfordert. — Es muss daher die zur Untersuchung vorliegende Substanz, falls nicht die Prüfung nur auf ein specielles Gift zu richten ist, in mindestens vier annähernd gleiche Theile getheilt werden; es sind nämlich drei Theile für die Untersuchungen auf die drei Gruppen von Giften erforderlich und ein Theil dient als Reservematerial für eine etwa nöthig werdende Controluntersuchung. Diese muss stets ausgeführt werden, wenn durch die erste Untersuchung die Qualität eines Giftes nicht hinreichend festgestellt worden ist, oder wenn ein erster Versuch verunglücken sollte. Es ist ferner angezeigt, den bei der Ermittlung der flüchtigen Gifte bleibenden sauren Destillationsrückstand, der noch alle nicht flüchtigen organischen Stoffe und Metallgifte enthält, aufzubewahren, resp. bei der Prüfung auf Gruppe II und III der ursprünglichen Substanz beizumischen. Ebenso empfiehlt es sich, den bei der Extraction mit Alkohol bleibenden Rückstand von der Gruppe II, dem ursprünglichen Untersuchungsobjecte zur Ermittlung der Metallgifte beizugeben.

Liegt sehr wenig Substanz zur Untersuchung vor, so kann man daher mit derselben Menge des Prüfungsobjectes auf alle drei Gruppen von Giften untersuchen; der Destillationsrückstand wird in einem solchen Falle in zwei ungleiche Theile getheilt: der grössere Theil dient zur Untersuchung auf Gruppe II; der kleinere Theil, mit welchem der Extractionsrückstand von II vereinigt wird, zur Prüfung auf Metallgifte. Es empfiehlt sich aber auch hierbei, eine geringe Menge des ursprünglichen Untersuchungsobjectes zu Controlversuchen zurückzubehalten.

I.

**Nachweis des Phosphors und der aus saurer Lösung
flüchtigen organischen Stoffe.**

Es ist zu untersuchen auf:

Phosphor	Chloralhydrat
Blausäure	Anilin
Carbolsäure	Nitrobenzol
Chloroform	Alkohol.

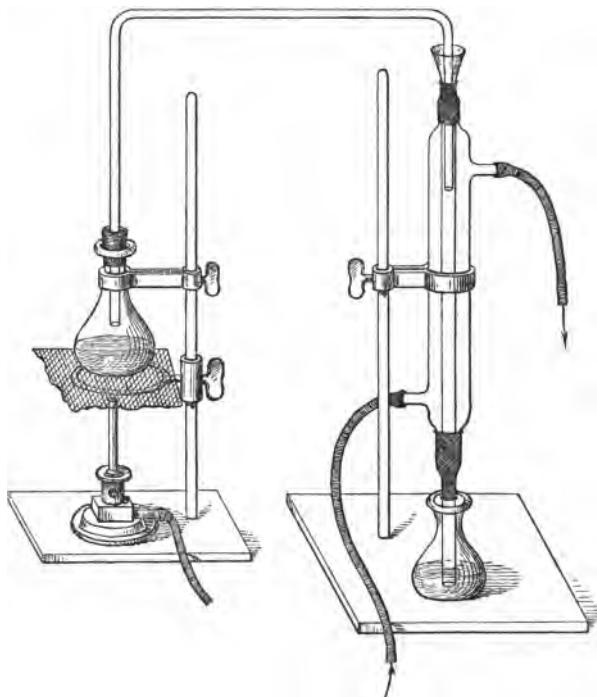
Phosphor. Der erste Theil der ursprünglichen, zur Untersuchung vorliegenden, gut durchmischten und hinreichend zerkleinerten Substanz¹ wird in einem geräumigen Destillirkolben — $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter fassend — mit soviel Wasser verdünnt, dass ein dünner Brei entsteht; hierauf setzt man soviel Weinsäurelösung hinzu, dass die Mischung nach tüchtigem Umschütteln deutlich sauer reagirt. In der Oeffnung des Destillirkolbens befestigt man mittelst eines durchbohrten Korken ein zweimal knieförmig gebogenes, ziemlich langes Glasrohr, das an seinem anderen Ende mit einem senkrecht stehenden LIEBIG'schen Kühler in Verbindung ist, wie dies aus nebenstehender Zeichnung des MITSCHERLICH'schen Apparates zu ersehen ist.

Das Destillationsgefäss darf höchstens zu $\frac{1}{3}$ seines Inhalts mit Flüssigkeit angefüllt sein, da sehr viele, zumal Eiweiss und Stärkemehl haltende, Substanzen bei der Destillation stark schäumen und

¹ Organe, wie Leber, Nieren, Milz müssen zur Untersuchung fein zerschnitten werden.

dadurch leicht ein Uebersteigen des Kolbeninhaltes in die Vorlage veranlassen. Als Vorlage dient ein Kölbchen, das 5 bis 10 ccm Wasser enthält, in welches das Kühlrohr eintaucht. — Der Kolben wird auf einem dünnmaschigen Drahtnetz oder einer Asbestplatte unter allmählichem Steigern der Temperatur bis zum Sieden erhitzt; ein zu rasches Erhitzen ist hierbei zu vermeiden, da sonst leicht ein Anbrennen der Substanz oder ein Uebersteigen des Inhalts erfolgen kann. Man sammelt ungefähr 20 bis 30 ccm Destillat.

Fig. 1.



MITSCHERLICH'scher Apparat zum Nachweise des Phosphors.

Während der Destillation ist im verdunkelten Zimmer genau zu beobachten, ob in dem Glasrohr oder Kühler ein Phosphorleuchten auftritt. Ist dasselbe deutlich wahrzunehmen, so ist bestimmt freier, giftiger Phosphor in dem Untersuchungs-objecte vorhanden. — Das Leuchten, während der Destillation mit Wasser, ist für die giftige Modification des Phosphors sehr characteristisch und auch oftmals das einzige, unanfechtbare Erkennungsmittel von Phosphor! Zeigt sich das Leuchten bei der Destillation nicht sofort, so unter-

breche man die Operation nicht zu frühe, da verschiedene Substanzen, wie Alkohol, Aether und Terpentinöl die Phosphorescenz entweder völlig hindern oder doch stark beeinflussen; sind diese Stoffe überdestillirt, so tritt manchmal das Leuchten noch ein. — Aus dem Nichteintreten der Phosphorescenzerscheinungen während der Destillation ist somit nicht auf die unbedingte Abwesenheit von giftigem Phosphor zu schliessen¹. Für alle Fälle ist es daher nothwendig, einen Theil des Destillats, das, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Phosphor, Phosphorkügelchen neben phosphoriger Säure enthält, auf dem Wasserbade mit starkem Chlorwasser beinahe zur Trockne einzudampfen und den Rückstand auf Phosphorsäure zu prüfen. — Ist Phosphorsäure zugegen, so giebt:

- a) ein Theil des Rückstandes bei gelindem Erwärmen mit Ammoniummolybdatlösung einen gelben, pulverigen Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat. Liegt nur wenig Phosphorsäure vor, so färbt sich die Flüssigkeit hierbei gelb und erst bei längerem Stehen scheidet sich der gelbe Niederschlag aus.
- b) ein zweiter Theil des Rückstandes mit einer klaren Lösung von Magnesiamischung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat. Umschütteln befördert die Abscheidung des Niederschlages. Bei Spuren von Phosphorsäure entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

Nachweis der phosphorigen Säure und des Phosphors nach BLONDLOT und DUSART.

Hat man nach dem MITSCHERLICH'schen Verfahren keinen Phosphor nachweisen können, so ist es in vielen Fällen geboten, auf das erste Oxydationsproduct von Phosphor, die phosphorige Säure,

¹ In solchen Fällen ist es stets angezeigt eine Vorprüfung auf Phosphor auszuführen:

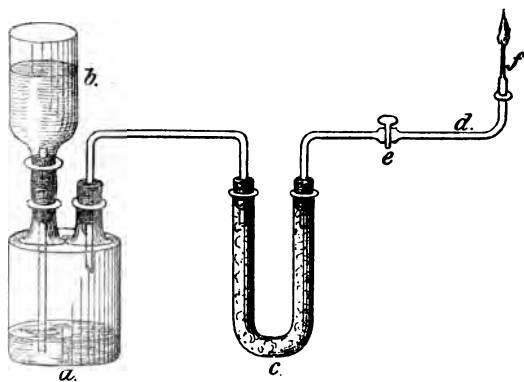
Dieselbe beruht auf der Wirkung des Phosphordampfes auf Silbernitrat, wobei schwarzes Phosphorsilber neben metallischem Silber und Phosphorsäure entsteht. Ein Theilchen des Untersuchungsobjectes bringt man in ein Kölbchen, in dessen Mündung mit Hülfe eines Korks zwei Papierstreifen befestigt sind, von denen der eine mit Silbernitrat-, der andere mit Bleiacetatlösung befeuchtet ist. Tritt bei gelindem Erwärmen des Kölbchens auf dem Wasserbade eine Schwärzung des Silber-, nicht aber des Bleipapiers ein, so ist wahrscheinlich Phosphor vorhanden. Werden beide Papierstreifen geschwärzt, so kann neben Schwefelwasserstoff freier Phosphor zugegen sein. Hierbei ist zu bemerken, dass Formaldehyd und Ameisensäure unter denselben Verhältnissen auch eine Schwärzung des Silberpapiers bewirken.

zu welcher der gelbe Phosphor leicht oxydirt wird, zu untersuchen. Die geringsten Mengen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure, sowie Phosphor können nach dem Verfahren von BLONDLÖT-DUSART nachgewiesen werden. Diese Methode beruht darauf, dass Phosphorwasserstoff, ebenso wie phosphorhaltiger Wasserstoff im halbdunkeln Raume mit intensiv grüner Flamme verbrennen. Diese Flammenfärbung ist besonders deutlich, wenn man eine Porcellanschale oder Platte in die Flamme hält. Phosphorwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf phosphorige und unterphosphorige Säure, nicht aber aus Phosphorsäure. Da organische Stoffe die Grünfärbung verhindern können, leitet man das phosphorwasserstoffhaltige Gas zunächst in eine Silbernitratlösung und untersucht den hierbei gebildeten Niederschlag von Phosphorsilber in dem BLONDLÖT'schen Apparate. —

Man verfährt hierbei in folgender Weise:

Man bringt den wässerigen Auszug des Untersuchungsobjectes oder das Filtrat vom Destillationsrückstande in eine Gasentwicklungsflasche, in der aus phosphorfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird und leitet das Gas in eine Silbernitratlösung ein; ein hierbei entstehender schwarzer Niederschlag¹ wird auf einem Filterchen gesammelt, gut ausgewaschen und im BLONDLÖT'schen Apparate untersucht.

Fig. 2.



BLONDLÖT'scher Apparat.

¹ Die Entstehung des schwarzen Niederschlags beweist natürlich das Vorhandensein von Phosphorwasserstoff nicht, da auch Arsen-, Antimon- und Schwefelwasserstoff, sowie verschiedene andere reducirende Stoffe aus Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag ausfällen.

In der Flasche *a* wird aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt; die U-Röhre *c* enthält Bimsteinstückchen, die mit conc. Kalilauge durchtränkt sind, um etwa auftretenden Schwefelwasserstoff zurückzuhalten; die Gasableitungsröhre *d* ist aus Kaliglas gefertigt und mit einer Platinspitze *f* versehen; *e* ist ein Glashahn oder Schraubenquetschhahn; *b* dient als Reservoir, um die Flüssigkeit von *a* aufnehmen zu können.

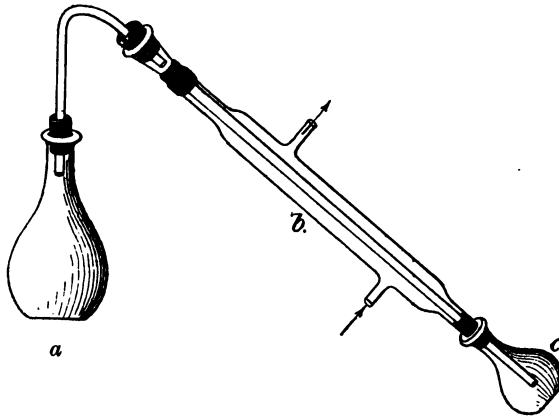
Hat die Wasserstoffentwicklung in *a* einige Zeit gedauert, so dass alle Luft ausgetrieben ist, so schliesst man den Hahn, um die Flüssigkeit in den Behälter *b* vollständig überzutreiben; hierauf öffnet man den Hahn so weit, dass das ausströmende und entzündete Gas mit nicht zu grosser Flamme brennt. — Zeigt diese Flamme im Dunkeln kein grünes Leuchten, wenn man eine Porcellanschale in dieselbe hält, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und der Apparat zur Untersuchung völlig vorbereitet. — Man spült alsdann in den Behälter *b* den oben erhaltenen schwarzen Silberniederschlag und sorgt dafür, dass er vollständig in die Entwicklungsflasche gelangt. Besteht der Niederschlag aus Phosphorsilber, so ist in der Wasserstoffflamme ein grün gefärbter Kegel sichtbar und eine in die Flamme gehaltene Porcellanschale schimmert smaragdgrün.

Dieses Verfahren kann auch dazu dienen, das bei der Prüfung nach MITSCHERLICH erhaltene Destillat, welches, bei Anwesenheit von Phosphor in der Substanz, in jedem Falle phosphorige Säure enthält, einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. — Obgleich die BLONDLÖT-DUSART'sche Methode sehr zuverlässig ist, so kann sie das MITSCHERLICH'sche Verfahren des Phosphornachweises nicht ersetzen! Nach SELMI liefern faulende, Phosphorverbindungen enthaltende thierische Stoffe, wie Gehirnsubstanz, Eidotter, ein Destillat, welches mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag giebt, der im BLONDLÖT'schen Apparate eine Grünfärbung der Flamme hervorruft. — Hierzu kommt noch, dass es schwer fällt, ein absolut phosphorfreies Zink zu erhalten.

Hat man das Phosphorleuchten bei der Destillation im MITSCHERLICH'schen Apparate deutlich wahrgenommen, so destillirt man in üblicher Weise mit schief gestelltem LIEBIG'schen Kühler weiter.

Ebenso wendet man stets den einfachen Destillationsapparat an, wenn man bei einer forensisch-chemischen Untersuchung, auf Phosphor nicht zu prüfen hat. Das Destillat wird zur Prüfung auf die flüchtigen organischen Gifte, zweckmässig in zwei oder mehreren Fractionen aufgesammelt.

Fig. 3.



Einfacher Destillationsapparat.

a. Destillationskolben; b. LIEBIG'scher Kühler; c. offene Vorlage.

Bei Vorhandensein von erheblicheren Mengen von Blausäure **Blausäure.** bemerkt man im Destillate den charakteristischen Geruch derselben. Ehe man destillirt, führt man zweckmässig eine vorläufige Prüfung auf Blausäure aus, die sich darauf gründet, dass ein Guajakharzpapier¹ bei Gegenwart einer Spur Kupfer in einer blausäurehaltigen Atmosphäre schon durch minimale Mengen Blausäure sofort tiefblau gefärbt wird. Eine Probe der ursprünglichen Substanz wird mit Weinsäure angesäuert und im Kölbchen gelinde erwärmt; in dieses wird mit Hilfe eines Korks das Guajakharz-Kupferpapier aufgehängt. Wird das Papier nicht gebläut, so ist sicher keine Blausäure vorhanden; aus dem Eintreten der Reaction kann man jedoch andererseits nur auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Blausäure schliessen, weil auch andere Stoffe, wie Ammoniak, flüchtige Ammoniakverbindungen und besonders

¹ Das Guajakharzpapier wird durch Befeuchten von Filtrirpapier mit einer 3%igen, alkoholischen und am besten frisch bereiteten Guajaktinktur vor dem Gebrauche hergestellt. — Nach dem Verdunsten des Alkohols benetzt man das Papier mit einer stark verdünnten Kupfersulfatlösung. (1:2000.)

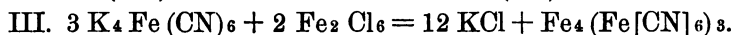
Oxydationsmittel, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure und Chlordämpfe eine Bläuung des Papiers bewirken.

Zum Nachweise der Blausäure dienen folgende Reactionen:

I. Berlinerblaureaction.

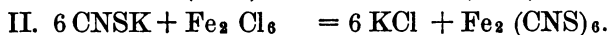
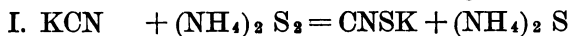
Zu einem Theile des Destillats — bei fractionirter Destillation verwende man die erste Fraction, die den weitaus grössten Theil der Blausäure enthält — setzt man einige ccm Kalilauge und zwei Tropfen verdünnte Ferrosulfatlösung und erwärmt diese Mischung gelinde; hierauf fügt man ein bis zwei Tropfen sehr verdünnte Ferrichloridlösung hinzu und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Sind grössere Mengen von Blausäure im Destillate vorhanden, so entsteht hierbei sofort ein blauer Niederschlag von Berlinerblau; bei Anwesenheit von wenig Blausäure nur eine blaugrüne Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen, nach zehn bis zwölf Stunden, Flocken von Berlinerblau abscheiden.

Erklärung der Reaction:



II. Rhodanreaction.

Ein zweiter Theil des Destillats wird mit 3 bis 4 Tropfen Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit 2 bis 3 ccm gelbem Schwefelammonium im Porcellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und so lange erhitzt, bis das überschüssige Schwefelammonium vollständig zersetzt ist. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und das klare Filtrat nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit 1 bis 2 Tropfen Ferrichloridlösung versetzt. Ist Blausäure im Destillate vorhanden, so entsteht jetzt eine röthliche bis blutrothe Färbung.



Nachweis der Blausäure neben Blutlaugensalz.

Enthält das Untersuchungsobject das nicht giftige gelbe Blutlaugensalz, so findet sich bei der Destillation aus weinsaurer Lösung Blausäure im Destillate vor. Bei einem Versuche mit einer 1%igen Blutlaugensalzlösung bei Gegenwart von nur 0,03 gr. Weinsäure gingen reichliche Mengen Blausäure ins Destillat über. Auch beim Einleiten

von Kohlensäure in die wässrige heisse Lösung des gelben Blutlaugensalzes wird, schon bei Wasserbadtemperatur (bei 75°) Blausäure frei. — Um zunächst auf Blutlaugensalz zu prüfen, wird ein Theil des mit Wasser angerührten ursprünglichen Untersuchungsobjectes abfiltrirt und das Filtrat mit Ferrichloridlösung und Salzsäure versetzt; entsteht hierbei ein Niederschlag von Berlinerblau, so ist Blutlaugensalz vorhanden. Um neben Blutlaugensatz unzweideutig freie Blausäure, resp. Kalium- oder Natriumcyanid¹ nachzuweisen, destillirt man das Untersuchungsobject mit nicht zu wenig Natriumbicarbonat; hierbei wird, selbst bei längerer Destillation, über freiem Feuer nur Blausäure aus den einfachen Cyaniden, nicht aber aus Blutlaugensalz frei!

Nachweis von Quecksilbercyanid.

Das stark giftige Quecksilbercyanid liefert bei der Destillation aus weinsaurer Lösung, nur bei Vorhandensein grösserer Mengen desselben, ein blausäurehaltiges Destillat; z. B. giebt das Destillat aus 100 ccm einer 1%igen Quecksilbercyanidlösung hierbei deutliche Berlinerblaureaction. Liegen jedoch geringe Mengen des Cyanids in stark verdünnter Lösung vor (z. B. 100 ccm einer 0,01%igen Lösung), so geht, selbst bei der Destillation aus stark weinsaurer Flüssigkeit, keine Spur Blausäure über; fügt man aber einige ccm frisches Schwefelwasserstoffwasser hinzu und destillirt von Neuem, so tritt eine vollständige Zersetzung des Quecksilbercyanids ein und das Destillat enthält Blausäure.

Nachweis von Quecksilbercyanid neben Blutlaugensalz.

Der oben angegebene Nachweis der Blausäure aus den einfachen Cyaniden neben Blutlaugensalz lässt sich nicht für das Quecksilbercyanid anwenden, da aus diesem bei der Destillation selbst in gesättigter Natriumbicarbonatlösung und bei längerem Kochen keine Spur Blausäure frei wird. Destillirt man aber bei Gegenwart von nicht zu wenig Natriumbicarbonat² und einigen ccm starken Schwefelwasserstoffwassers, so wird nur Blausäure aus dem Quecksilbercyanid, nicht aber aus dem Blutlaugensalz frei. Auf diese Weise lassen sich die kleinsten Mengen Quecksilbercyanid neben viel Blutlaugensalz bestimmt nachweisen; (z. B. 0,01 gr. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 10%iger Blutlaugensalzlösung).

Carbolsäure destillirt mit Wasserdämpfen verhältnissmässig leicht über; doch ist ein längeres Destilliren nothwendig, um die letzten Theile derselben überzutreiben. Man kann daher bei fractionirter Destillation auch die zweite oder dritte Fraction zur Untersuchung

**Carbol-
säure.**

¹ Nicht aber Quecksilbercyanid.

² Bei der Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelwasserstoffwasser ohne Zusatz von Bicarbonat, gehen reichliche Mengen Blausäure ins Destillat über!

auf Carbolsäure benützen. Dieselbe giebt sich in den meisten Fällen schon durch ihren eigenartigen Geruch zu erkennen; liegen grössere Mengen Carbolsäure vor, so schwimmen farblose oder röthlich gefärbte Oeltropfen in dem Destillate. Die Carbolsäure wird durch folgende Reactionen nachgewiesen:

- a. Mit 2 bis 3 Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung tritt eine blauviolette Färbung ein, welche durch wenig verdünnte Salzsäure verschwindet und in Gelb übergeht; ein Ueberschuss von Ferrichlorid beeinträchtigt die Reaction.
- b. Beim Erwärmen mit dem MILLON'schen Reagens¹ färbt sich eine, auch nur Spuren von Carbolsäure haltende Flüssigkeit dunkelroth. Sehr empfindliche Reaction aber nicht ausschliesslich Carbolsäure anzeigend; Anilin z. B. verhält sich ähnlich.
- c) Bromwasser fällt einen gelblichweissen Niederschlag der ein Gemenge aus Tribromphenol $C_6H_2Br_3OH$ und Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O$ ist. (Eine wässrige, selbst stark verdünnte Anilininlösung giebt mit Bromwasser einen gelblich- bis röthlichweissen Niederschlag.)
- d) Versetzt man eine carbolsäurehaltige Flüssigkeit mit etwa $\frac{1}{4}$ vol. Ammoniak und zwei bis drei Tropfen frischer Chlorkalklösung — oder lässt Bromdämpfe Zutreten — und erwärmt gelinde, so tritt eine Blaufärbung ein. Sehr verdünnte Phenollösungen färben sich hierbei grün bis grünblau.

Zum sicheren Nachweise der Carbolsäure neben Anilin ist nur die Eisenchloridreaction zu verwerthen. Beide Körper können aber leicht von einander getrennt werden durch Destillation der mit überschüssiger Kalilauge versetzten Flüssigkeit, wobei nur Anilin übergeht. Aus der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit nimmt andererseits Aether nur die Carbolsäure auf.

Die quantitative Bestimmung der Carbolsäure² wird maassanalytisch nach Vorschrift der Pharmac. german. ed. II

¹ MILLON's Reagens wird bereitet durch Auflösen von 1 Theil Quecksilber in 1 Theil kalter, rauchender Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und Abgiessen der klaren Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen vom Ungelösten.

² Bei dem Nachweis von Spuren von Phenol aus gefaulten Substanzen ist es wichtig zu beachten, dass geringe Mengen von Phenol und p. Kresol bei der Fäulniss von Eiweiss gebildet werden.

durch Titration mit einer Mischung von $\frac{5}{100}$ -Normalkaliumbromid- und $\frac{1}{100}$ -Normalkaliumbromatlösung ausgeführt. Die Bromidlösung enthält 5,94 gr KBr, die Bromatlösung 1,667 gr KBrO_3 im Liter. Die Mischung von je 50 ccm beider Lösungen entspricht 0,0469 gr Carbolsäure. — Zur Ausführung der Titration lässt man zu dem Gemisch aus je 50 ccm obiger Lösungen und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure so lange aus einer Bürette von dem carbolsäurehaltigen Destillate zufließen, bis eine herausgenommene Probe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Da frisch gefälltes Tribromphenol Jodkaliumstärke blau färbt, so lege man auf das zur Endreaction anzuwendende Stärkepapier Filtrirpapier und bringe auf dieses die zu untersuchende Flüssigkeit.

Gewichtsanalytisch wird die Carbolsäure durch Ausfällen mit überschüssigem Bromwasser bestimmt: Sammeln des Niederschlags auf einem ausgetrockneten und gewogenen Filter und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlags sammt Filter im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz. 331 Gew.-Thle. Niederschlag entsprechen alsdann 94 Gew.-Thln. Carbolsäure.

Chloroform geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen leicht über; bei grösseren Mengen desselben, scheiden sich farblose, schwere Oeltropfen aus; bei nur wenig Chloroform bleibt es in Wasser gelöst, welches den charakteristischen Geruch und süsslichen Geschmack des Chloroforms annimmt. Es wird durch folgende Reactionen nachgewiesen:

Chloroform.

- a) Wird eine chloroformhaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Anilin und conc. Kalilauge zum Kochen erhitzt, so tritt der intensive, furchtbar widerliche Geruch des Phenylcarbylamins (Phenylisonitrils) auf; sehr empfindliche Reaction:

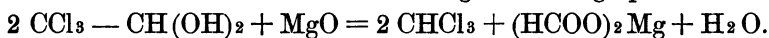
$$\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NC} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}.$$
- b) Alkalische Kupfersalzlösung — Fehling'sche Lösung, — sowie eine ammoniakalische Silbernitratlösung werden beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul, resp. metallischem Silber reducirt. Diese Reductionen sind durch die Ameisensäure bedingt, welche bei der Einwirkung des Alkalis auf das Chloroform entsteht:



Beide Reactionen sind nicht so charakteristisch wie die

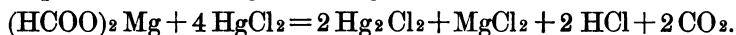
- Isonitrilreaction, da viele Reductionsmittel, z. B. Aldehyde sich gegen Kupfer-, resp. Silberlösung ähnlich verhalten.
- c) Eine chloroformhaltende Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen mit einigen ccm einer Lösung von α -oder β -Naphthol in conc. Kalilauge vorübergehend tiefblau. Empfindliche Reaction.

Chloralhydrat. Chloralhydrat destillirt in weinsaurer Lösung mit den Wasserdämpfen über und findet sich als solches im Destillate vor; längeres Destilliren ist nothwendig, um alles Chloralhydrat überzutreiben. Es giebt die Reactionen des Chloroforms, nur fehlt dem chloralhydrathaltigen Destillate der charakteristische Chloroformgeruch. — Zum weiteren Nachweise des Chloralhydrats erhitzt man das Destillat mit wenig gebrannter Magnesia etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler, wobei das Chloralhydrat in Chloroform und ameisensaures Magnesium gespalten wird:

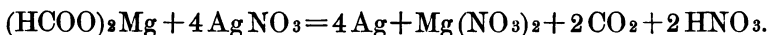


Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft und die Ameisensäure hierin durch folgende Reactionen nachgewiesen:

- a) Mit Mercurichlorid entsteht eine weisse Trübung, resp. Niederschlag von ausgeschiedenem Calomel:



- b) Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung schwärzt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von metallischem Silber:



Anilin. Anilin giebt in Folge seiner schwachen Basicität mit Säuren Salze, die beim Erhitzen mit viel Wasser zum Theil in Anilin und die Säure zerfallen. Anilin findet sich daher stets im Destillate bei der Destillation von sauren anilinhaltigen Flüssigkeiten.

Reactionen auf Anilin:

- a) Eine anilinhaltige Flüssigkeit färbt sich mit einigen Tropfen Chlorkalklösung intensiv purpurviolett, welche Färbung allmählich in ein schmutziges Roth übergeht. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. — Setzt man zu der roth gewordenen Flüssigkeit wenig einer verdünnten, schwach ammoniakalischen Phenollösung, so tritt eine Blaufärbung ein.

- b) Beim Erhitzen mit wenig Chloroform und Kalilauge tritt Phenylcarbylamingeruch auf. (Siehe unter Chloroform.)
- c) Bromwasser fällt einen röthlichweissen Niederschlag von Tribromanilin $C_6H_2Br_3NH_2$.
- d) Eine Anilinlösung wird beim Erhitzen mit dem MILLON'schen Reagens anfänglich gelb, dann unter lebhafter (N.) Gasentwicklung dunkelroth gefärbt; gleichzeitig tritt der charakteristische, stechende Geruch von Nitrophenol auf; die Flüssigkeit trübt sich hierbei und allmählich entsteht ein dunkelbraunrother Niederschlag.

Das Nitrobenzol scheidet sich im Destillate als gelblich gefärbte, charakteristisch riechende Oeltropfen aus, die in Wasser unter sinken. Zum Nachweise des Nitrobenzols wird das Destillat mit granulirtem Zinn und conc. Salzsäure so lange geschüttelt, bis der Nitrobenzolgeruch verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Zersetzung des Anilinzinnchlorürdoppelsalzes mit überschüssiger Kalilauge versetzt und das freigewordene Anilinder Flüssigkeit mit Aether entzogen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers an der Luft hinterbleibt das Anilin als ein röthlich bis bräunlich gefärbtes Oel, welches nach dem Auflösen in Wasser, wie oben angegeben, nachgewiesen wird. Anstatt die alkalische Flüssigkeit mit Aether zu extrahiren, kann auch das Anilin mit den Wasserdämpfen abdestillirt werden.

Nitrobenzol.

Alkohol findet sich im ersten Antheil des Destillats vor und giebt sich meistens schon durch seinen Geruch zu erkennen.

Alkohol.

Reactionen auf Alkohol:

- a) Wird eine alkoholhaltige Flüssigkeit mit einigen ccm Jod-Jodkaliumlösung oder einem Kryställchen Jod und soviel Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Flüssigkeit nothwendig ist, versetzt, alsdann ganz gelinde erwärmt, so erfolgt eine Abscheidung von Jodoform; ist wenig Alkohol vorhanden, so wird erst bei längerem Stehen Jodoform ausgeschieden. LIEBEN'sche Reaction. — Diese Reaction ist empfindlich, aber für Aethylalkohol nicht charakteristisch, weil auch andere primäre Alkohole, ausgenommen Methylalkohol und manche secundäre Alkohole,

sowie deren Oxydationsprodukte, Aldehyde und Ketone, mit Jod und Kalilauge Jodoform bilden.

Weiterhin geben auch Essigäther, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweisskörper und viele andere organischen Verbindungen unter gleichen Bedingungen Jodoform.

- b) Schüttelt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und 3 bis 5 ccm 10 %iger Natronlauge so lange, bis der stechende Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, so tritt der eigenartige Geruch von Benzoësäureäthylester auf:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$$

10 ccm eines 0,2 %igen Alkohols geben noch deutlichen Estergeruch; somit sind durch diese Reaction 0,02 gr Alkohol zu erkennen. Sehr charakteristische Reaction von BERTHELOT.

- c) Wird Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure und wenig sehr verdünnter Kaliumbichromatlösung zum Kochen erhitzt, so geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Grün über und gleichzeitig tritt der Geruch nach Acetaldehyd auf.
- d) Eine alkoholhaltige Flüssigkeit giebt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und wenig Natriumacetat Essigäther, der durch seinen Geruch zu erkennen ist.

Uebersicht der Gruppe I.

Destillation des Untersuchungsobjectes aus weinsaurer Lösung;
das Destillat kann enthalten:

- Phosphor:** Leuchten während der Destillation. Destillat mit Chlorwasser eindampfen und die gebildete Phosphorsäure nachweisen; oder das Destillat im BLONDLOT'schen Apparate untersuchen.
- Blausäure:** Geruch. Berlinerblaureaction. Rhodanreaction.
- Carbolsäure:** Mit Eisenchlorid Violettfärbung. Beim Erwärmen mit MILLON's Reagens Rothfärbung. Bromwasser fällt einen gelblichweissen Niederschlag.
- Chloroform:** Geruch. Giebt beim Kochen mit Anilin und Kalilauge Phenylisonitril.
- Chloralhydrat:** Giebt die Isonitrilreaction. Erhitzen mit Magnesiumoxyd und Nachweis der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid.
- Anilin:** Mit Chlorkalklösung tritt Violettfärbung ein. Giebt mit Chloroform und Kalilauge Phenylisonitril.
- Nitrobenzol:** Charakteristischer Geruch. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Anilin reducirt.
- Alkohol:** Jodoformreaction. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht Benzoësäureäthylester. (Geruch.) Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit grün und es tritt der charakteristische Geruch von Acetaldehyd auf.

II.

Nachweis der aus saurer Lösung nicht flüchtigen organischen Stoffe.

Der zweite Theil der ursprünglichen zur Untersuchung vorliegenden Substanz wird in einem geräumigen Kolben mit etwa dem doppelten Volum absolutem Alkohol gemischt und mit soviel Weinsäure versetzt, dass das Ganze nach tüchtigem Umschütteln deutlich sauer reagirt. Der Kolben, der höchstens zur Hälfte seines Inhalts mit Flüssigkeit gefüllt sein darf, wird mit einem als Rückflusskühler dienenden Kühlrohre (etwa 80—90 cm lang) versehen und auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln 15 bis 20 Minuten lang digerirt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt abfiltrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und das erhaltene, sauer reagirende Filtrat in einer flachen Schale zum dünnen Syrup eingedampft. Dieser wird, vollständig erkaltet, mit etwa 100 ccm Wasser gut durchgerührt; hierbei werden in den meisten Fällen Fett und harzige Substanzen ausgeschieden, welche man durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter abfiltrirt. Ist die hierbei gewonnene Flüssigkeit klar und nicht etwa schleimig, so kann sie direct mit Aether ausgeschüttelt und, wie unten angegeben, weiter verarbeitet werden; im anderen Falle wird die abfiltrirte wässrige Flüssigkeit sammt Waschwasser nochmals auf dem Wasserbade zur Extractconsistenz eingedampft und das Extract mit circa 60 bis 80 ccm absolutem Alkohol ausgezogen; die schleimigen, dextrinartigen Stoffe werden dadurch ausgefällt. Die von denselben abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird wiederum zum Syrup eingedampft und dieser in 60 bis 80 ccm destillirtem Wasser aufgenommen.

Auf diese Weise erhält man eine wässrige und weinsaure Lösung der „nicht flüchtigen organischen Gifte“, die nach dem „STAS-OTTO'schen Verfahren“, wie folgt, aufgefunden werden:

A. Untersuchung des Aetherauszuges der sauren Lösung.

Die erhaltene wässrige, weinsaure Lösung schüttelt man 2 bis 3 mal tüchtig mit Aether aus und trennt die beiden Flüssigkeitsschichten in einem Scheidetrichter. Die Aetherlösungen filtrirt man durch ein trockenes Filter in eine grössere Uhrschale und lässt den Aether bei gelinder Wärme auf dem vorher erwärmten Wasserbade (ohne Flamme) verdunsten.

Ein hierbei bleibender Rückstand¹ ist zu untersuchen auf:

Pikrotoxin	Acetanilid
Digitalin	Salicylsäure
Colchicin	Antipyrin
Pikrinsäure	Coffein.

Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, häufig sternförmig gruppirten **Pikrotoxin**. Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem Wasser und Alkohol leichter löslich sind. Von Aether wird es nur wenig, von Chloroform und Amylalkohol leicht gelöst. Es reagirt neutral und schmeckt stark bitter. Starken Basen gegenüber verhält sich Pikrotoxin wie eine schwache Säure; es wird von ätzenden Alkalien und Ammoniak ziemlich leicht zu wenig beständigen, nicht krystallisirenden Verbindungen gelöst. Aus der Aetherlösung hinterbleibt Pikrotoxin — falls es nicht zu sehr verunreinigt ist — in langen, glänzenden Nadelchen.

Nachweis von Pikrotoxin:

- a) Löst man nicht zu wenig Pikrotoxin in natronhaltigem Wasser — mit 3 bis 4 Tropfen Natronlauge versetztes Wasser — fügt 3 bis 5 Tropfen FEHLING'sche Lösung hinzu und erwärmt nur gelinde, so erfolgt eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul. — Ist das Pikrotoxin zu sehr mit schmierigen Stoffen verunreinigt, so tritt wohl Entfärbung der Fehling'schen Lösung, aber keine Abscheidung von Kupfer-

¹ Quecksilbercyanid geht aus weinsaurem, nicht zu verdünnter Lösung zum Theil in Aether über; z. B. werden aus 100 ccm einer 0,1%igen Quecksilbercyanidlösung durch Aether deutlich nachweisbare Mengen Cyanid ausgeschüttelt; die Extraction ist aber keine vollständige; die nach 5maliger Ausschüttelung mit Aether bleibende wässrige Flüssigkeit, giebt noch starke Quecksilberreaction. Aus einer 0,01%igen Lösung entzieht Aether keine Spur Quecksilbercyanid. — Zum Nachweise des Cyanids versetzt man den Aetherrückstand mit Schwefelammonium: Quecksilbersulfid wird gefällt und das Filtrat hiervon enthält Rhodanammonium. (Siehe unter Blausäure.) — Auch Quecksilberchlorid geht aus wässriger Lösung theilweise in Aether über.

Autenrieth, Anleitung.

oxydul ein, da dieses durch die Extractivstoffe in Lösung bleibt; in einem solchen Falle ist das Pikrotoxin nochmals in Aether, besser Chloroform zu lösen und diese Lösung von den Verunreinigungen abzufiltriren. Der Rückstand dieser Aether- resp. Chloroformlösung enthält nahezu reines Pikrotoxin.

- b) Pikrotoxin färbt sich mit wenig conc. Schwefelsäure orangeroth und wird von der Säure mit gelber bis gelbrother Farbe gelöst; lässt man zu dieser Lösung einige Tropfen Kaliumbichromatlösung zufließen, so färben sich diese vom Rande aus braunroth; beim Mischen nimmt die ganze Flüssigkeit nach einiger Zeit eine grüne Färbung an.
- c) Gerbstoff- und Jodlösung fällen Pikrotoxin nicht.

Digitalin. Deutsches Digitalin¹ bildet ein gelblichweisses bis gelbes, amorphes Pulver von neutraler Reaction; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform wenig löslich. Die wässrige Lösung des Digitalins schmeckt intensiv bitter und schäumt beim Umschütteln stark. Digitalin geht nur theilweise aus saurer Lösung in Aether über und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers meistens als eine harzige, nicht krystallinisch werdende Masse. Reactionen des deutschen Digitalins:

- a) Conc. Schwefelsäure löst Digitalin mit röthlichbrauner Farbe auf, welche nach längerer Zeit in ein schönes Kirschroth übergeht. Wird zu der Lösung des Digitalins in conc. Schwefelsäure eine sehr geringe Menge Bromwasser gesetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine an die Blüten von *Digitalis purpurea* erinnernde violettrothe Färbung an. Empfindliche und auch charakteristische Reaction auf Digitalin.
- b) Die wässrige Digitalinlösung färbt sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen Phosphormolybdänsäure grün.
- c) Gerbstofflösung fällt die nicht zu verdünnten Digitalinlösungen reichlich. Wesentlicher Unterschied von Pikrotoxin.

Colchicin. Colchicin bildet eine gelblichweisse bis gelbe, amorphe gummiartige, stark bitter schmeckende Masse, welche in Wasser

¹ Das deutsche Digitalin ist kein einheitlicher chemischer Körper; es besteht aus einem Gemenge verschiedener Digitalisbestandtheile und zum Theil aus deren Zersetzungsproducten. Der Hauptbestandtheil des deutschen Digitalins bildet nach SCHMIEDEBERG das Digitalein; ausserdem enthält es wechselnde Mengen Digitonin, Digitoxin, Digitalin und deren Zersetzungsproducte.

mit intensiv gelber Farbe sehr leicht löslich ist. Aus der sauren, wässerigen Lösung wird Colchicin durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Nachweis von Colchicin:

Colchicin wird von einigen Tropfen conc. Salpetersäure mit intensiv violetter Farbe gelöst, die alsbald in Braunroth, zuletzt in Gelb übergeht. Die braunrothe Flüssigkeit wird beim Verdünnen mit Wasser hellgelb und beim Uebersättigen mit Kali- oder Natronlauge schön orangegelb bis orangeroth. Auf diese Weise lassen sich die kleinsten Mengen Colchicin nachweisen.

Pikrinsäure krystallisirt aus Aether in gelben, rhombischen Prismen, die stark bitter schmecken und sehr giftig sind. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, (1:160), in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Pikrinsäure giebt sich leicht zu erkennen durch die intensiv gelbe Färbung der Objecte, sowie die ebenso gefärbten Alkohol- und Aetherauszüge. Nachweis der Pikrinsäure:

**Pikrin-
säure.**

- a) Man hängt in die Lösung der Pikrinsäure in heissem Alkohol je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle auf und nimmt die Fäden nach etwa 24 Stunden heraus; hierbei wird nur der Woll- oder Seidenfaden gelb gefärbt, nicht aber der Baumwollfaden, der wie überhaupt vegetabilische Faser, durch Pikrinsäure nicht gefärbt wird.
- b) Isopurpursäurereaction. Die Lösung der Pikrinsäure in wenig heissem Wasser nimmt beim Erwärmen mit einer conc. Cyankaliumlösung (1:2) eine intensiv rothe Färbung an.

Salicylsäure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 155°—156° schmelzen und bei 15° von 400 Theilen, bei 100° von 12 Theilen Wasser aufgelöst werden; in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist die Säure leicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen, schon auf dem Wasserbade, sublimirt die Salicylsäure ohne Zusetzung in feinen Nadeln und lässt sich auch mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Reactionen der Salicylsäure:

**Salicyl-
säure.**

- a) Die wässrige Lösung der Säure wird durch wenig Ferri-chloridlösung violett gefärbt; ein Ueberschuss des Reagens, sowie freie Salzsäure beeinträchtigen oder verhindern die Reaction.
- b) Beim Erwärmen mit dem MILLON'schen Reagens tritt Rothfärbung ein.

- c) Mit Bromwasser entsteht ein gelblich weisser Niederschlag.
- d) Liegen nicht zu geringe Mengen Salicylsäure vor, so krystallisirt man dieselben aus wenig Wasser um und bestimmt den Schmelzpunkt (156°).

Die unter a, b und c angegebenen Reactionen sind nur dann für das Vorhandensein von Salicylsäure beweisend, wenn keine anderen Phenole zugegen sind. Können solche Körper vorhanden sein, so wird der Aetherrückstand mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt: die Phenole werden mit Aether ausgeschüttelt, das salicylsaure Natrium befindet sich in der wässerigen Flüssigkeit.

Acetanilid. Acetanilid bildet farblose, glänzende Krystallblättchen, die bei 113° schmelzen und von etwa 190 Theilen kaltem und von 18 Theilen siedendem Wasser gelöst werden. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Acetanilid wird beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge in Anilin und Essigsäure gespalten.

Reactionen auf Acetanilid:

- a) Wird Acetanilid mit wenig Kalilauge kurze Zeit erhitzt, dann mit einigen Tropfen Chloroform versetzt und die Flüssigkeit nochmals aufgeköcht, so tritt der widerliche Geruch von Phenylcarbylamin auf.
- b) Wird das nach dem Erhitzen des Acetanilids mit Kalilauge gebildete Anilin mit Aether ausgeschüttelt, so kann man dieses, nach dem Verdunsten des Aethers, (ohne zu erwärmen!) in wenig Wasser lösen und mit Chlorkalklösung nachweisen.
- c) Acetanilid giebt beim Kochen mit wenig conc. Salzsäure (0,1 Ac. : 1 ccm HCl) während einer Minute eine klare Lösung, welche nach dem Erkalten auf Zusatz von 2 ccm 5%iger Phenollösung durch wenig Chlorkalk zwiebelroth gefärbt wird; nach dem Ueberschichten mit Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit schön indigblau. Indophenolreaction, die auch Phenacetin giebt.

Antipyrin. Farblose, tafelförmige, schwach bitter schmeckende Krystalle, die bei 113° schmelzen. 1 Theil Antipyrin löst sich in weniger als 1 Theil kaltem Wasser, in circa 1 Theil Alkohol oder Chloroform und in etwa 50 Theilen Aether. Hat man daher auf

Antipyrin Rücksicht zu nehmen, so schüttelt man die wässrige Lösung zu wiederholten Malen mit Aether aus. Es hinterbleibt aus der ätherischen Lösung meistens in farblosen, glänzenden Blättchen. Hat man Antipyrin gefunden, so extrahirt man zweckmässig die weinsaure Lösung mit Chloroform. Trotz mehrfachen Ausschütteln mit diesem Lösungsmittel werden von der sauern Flüssigkeit geringe Mengen Antipyrin zurückgehalten, die dann aus der alkalischen Flüssigkeit in den Aether übergehen; es kommt dies daher, dass das Antipyrin eine schwache Base ist und mit Weinsäure zum Theil Salzbildung eingeht. Reactionen auf Antipyrin:

- a) Die wässrige Antipyrinlösung giebt mit Gerbstofflösung eine reichliche, weisse Fällung.
- b) Die wässrige Lösung von Antipyrin (etwa 1 : 100) wird durch 1 bis 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün gefärbt, welche Färbung nach dem Erhitzen auf Zusatz von 2 weiteren Tropfen der Säure in Roth übergeht.
- c) Die verdünnte Antipyrinlösung nimmt mit 1 bis 2 Tropfen Ferrichloridlösung eine tiefrothe Färbung an, welche auf Zusatz von Schwefelsäure hellgelb wird.

Coffein geht nur in Spuren in den Aetherauszug (Löslichkeit 1 : 330) über. (Siehe unter Anhang B.) **Coffein.**

Mit dem Aetherrückstande¹ führt man zunächst immer nur eine charakteristische Reaction auf eine jede Substanz aus: glaubt man den Körper gefunden zu haben, so sucht man durch eine zweite oder dritte Reaction die Richtigkeit des Resultates weiter zu bestätigen. Hat man nur einen sehr geringen Aetherrückstand, so wird man zunächst auf die stark giftigen Stoffe: Pikrotoxin, Digitalin, Colchicin und Pikrinsäure untersuchen.

B. Untersuchung des Aetherauszuges der alkalischen Lösung. (Enthält die Mehrzahl der eigentlichen Alkaloïde.)

Die vom Aether getrennte wässrige weinsaure Lösung wird mit Natronlauge stark übersättigt, um die Alkaloïde vollständig abzuscheiden und etwa vorhandenes Morphin an das Alkali

¹ Anilin wird, auch aus stark weinsaurem Lösung durch Aether theilweise ausgezogen und findet sich im Rückstande als gelbes bis röthlich gefärbtes Oel vor.

zu binden. Hierbei ist auch darauf zu achten, ob der charakteristische Geruch von Coniin oder Nicotin auftritt. Die alkalische Flüssigkeit wird 2 bis 3 mal tüchtig mit Aether ausgeschüttelt, welcher alle Alkaloide mit Ausnahme von Morphin und Apomorphin aufnimmt. Die durch ein trockenes Filter gegossenen Aetherlösungen lässt man in einer flachen Schale an der Luft verdunsten. Als Rückstand bleibende Oeltröpfchen können (bei starkem Geruche) aus Coniin oder Nicotin und (bei schwächerem Geruche) aus Anilin bestehen. Liegt keine dieser flüchtigen Substanzen vor, so verdampft man das durch die Verdunstung des Aethers verdichtete Wasser vollständig auf dem Wasserbade. Der aus alkalischer Lösung gewonnene Aetherauszug kann alle Alkaloide, ausgenommen Apomorphin und Morphin, enthalten und ist besonders auf folgende Stoffe zu untersuchen:

Coniin	Strychnin
Nicotin	Brucein
Anilin	Atropin
Veratrin	Chinin
Codein	Cocain
Narcotin	Physostigmin ¹ .

Coniin. Coniin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die an der Luft unter Gelb- bis Braunfärbung theilweise verharzt; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, jedoch noch leichter löslich, als in heissem Wasser; von Alkohol, Aether Chloroform und Benzol wird Coniin leicht gelöst. Der Geruch des Coniins ist unangenehm betäubend,

¹ Das stark giftige Physostigmin wird aus alkalischer Lösung durch Aether ausgeschüttelt. Das reine Alkaloid bildet farblose Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich sind; es ist geschmacklos und reagirt stark alkalisch. Die Physostigminlösungen sind leicht zersetzlich, färben sich, besonders durch Luft- und Lichteinwirkung roth; Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate scheiden das Alkaloid unter starker Rothfärbung der Flüssigkeit ab (charakteristisch). Reactionen:

a) Mit heissem Ammoniak giebt ein Physostigminsalz eine gelbrothe Lösung, welche beim Eindampfen im Wasserbade einen blauen bis blaugrauen Rückstand hinterlässt, der in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist; beim Uebersättigen mit Essigsäure färbt sich diese Lösung roth und zeigt starke Fluorescenz: Im durchfallenden Lichte violett, im auffallenden roth. — Der obige blaue Verdampfungsrückstand wird von 1 Tropfen conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst, welche beim Verdünnen mit Alkohol in Roth übergeht; beim Verdunsten des Alkohols kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein.

b) Sehr charakteristisch für Physostigmin ist die stark pupillenverkleinernde Wirkung, die noch bei 0,1 mg des Alkaloids wahrzunehmen ist.

Mäuseharn ähnlich und weit intensiver als der Nicotingeruch.
Reactionen auf Coniin:

- a) Eine kalt gesättigte wässerige Coniinlösung trübt sich milchig bei gelindem Erwärmen. Characteristischer Nachweis von Coniin.
- b) Wird eine Spur Coniin mit 1 bis 2 Tropfen conc. Salzsäure im Uhrsälchen oder auf dem Objectträger abgedampft, so hinterbleibt salzsaures Coniin. Wird dieses unmittelbar nach dem Eindunsten unter dem Mikroscope bei etwa 200facher Vergrößerung betrachtet, so sind farblose oder schwach gelb gefärbte, nadel- bis säulenförmige, häufig zu Drusen sternförmig gruppirte Krystalle sichtbar.
- c) Setzt man zu der wässrigen Coniinlösung tropfenweise Jodlösung, so wird ein kermesbrauner Niederschlag gefällt; bei wenig Jod entsteht nur eine schwefelgelbe Trübung unter allmählicher Entfärbung der Flüssigkeit.

Die allgemeinen Alkaloïdreagentien (siehe Anhang D) fällen Coniin nur bei nicht zu starker Verdünnung der Lösung; dies gilt besonders für die Reactionen mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid. Hierdurch unterscheidet sich das Coniin wesentlich vom Nicotin, welches selbst bei sehr starker Verdünnung durch diese Reagentien ausgefällt wird.

Eine farblose, an der Luft gelblich werdende, allmählich verharzende, stark riechende Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist und auch von Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther leicht gelöst wird. Nicotin hat einen scharfen, brennenden Geschmack und reagirt stark alkalisch. Reactionen: **Nicotin.**

- a) Wird Nicotin mit wenig conc. Salzsäure auf einem Uhrglase eingedunstet, so hinterbleibt eine gelbliche, firnissartige Masse, die auch unter dem Mikroscope völlig amorph erscheint und erst nach längerer Zeit undeutlich krystallinisch wird. — Unterschied von Coniin.
- b) Lässt man eine ätherische Nicotinelösung, am besten in einer trocknen Probirröhre mit einer Lösung von wenig Jod in Aether verschlossen stehen, so scheidet sich zuerst ein braunrothes Harz ab, welches allmählich krystallinisch wird; nach einiger Zeit krystallisiren lange rubinrothe,

im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde Nadeln aus. — Roussin'sche Krystalle. Es ist dies eine für Nicotin charakteristische Reaction, die aber ziemlich viel Alkaloïd erfordert. 40 ccm einer ätherischen Nicotinlösung 1:500 geben noch nach einigen Stunden ein krystallinisches Sediment.

Anilin. Anilin bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als gelb bis röthlich gefärbtes Oel zurück, das in Wasser gelöst und durch die früher angegebenen Reactionen nachgewiesen wird.

Veratrin. Veratrin bildet ein weisses, amorphes, nur unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver, das sehr stark zum Niessen reizt. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther ziemlich leicht löslich. Die Veratrinlösungen reagiren stark alkalisch und haben einen brennend scharfen Geschmack. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt das Alkaloïd meistens als amorphes, weisses Pulver. Veratrin wird auch aus schwach saurer Lösung von Aether in sehr geringer, von Chloroform und Amylalkohol in erheblicherer Menge aufgenommen.

Reactionen auf Veratrin:

- a) Wird Veratrin mit conc. Schwefelsäure übergossen, so ballt es sich zusammen und die Säure färbt sich gelb; diese Färbung geht allmählich in Orange, dann in Blutroth und nach längerer Zeit in Kirschroth über. — Bei gelindem Erwärmen färbt sich die Lösung des Veratrins in conc. Schwefelsäure sofort kirschroth.
- b) Die Lösung des Veratrins in wenig starker Salzsäure färbt sich beim Erhitzen während 10 bis 15 Minuten im Wasserbade schön roth; diese Färbung hält sich tagelang und ist für Veratrin sehr charakteristisch.
- c) Zerreibt man die Mischung aus 1 Theil Veratrin und 6 Theilen Rohrzucker auf einem Porcellandeckel mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch gelb und nach einiger Zeit vom Rande her grasgrün, später schön blau. Beim Anhauchen der Mischung tritt der Farbenwechsel schneller ein. — (Reaction von WEPPEM.)

Codeïn. Codeïn krystallisirt aus Wasser oder wasserhaltigem Aether in farblosen, durchsichtigen, oft sehr grossen Octaëdern, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind; 1 Theil Codeïn wird bei 15° von

80 Theilen, bei 100° von 15 Theilen Wasser gelöst. Die Codeinlösungen schmecken bitter und reagiren stark alkalisch. Alkohol, Aether und Benzol lösen das Alkaloïd reichlich auf.

Reactionen auf Codein.

- a) Concentr. Schwefelsäure löst Codein ohne Färbung auf; bei tagelangem Stehen oder gelindem Erwärmen färbt sich diese Lösung schwach blau.
- b) Wird Codein mit conc. Schwefelsäure und sehr wenig Ferrichlorid oder Salpetersäure erwärmt, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung an, welche auf Zusatz von Wasser oder Natronlauge verschwindet und in Orange gelb übergeht.
- c) FRÖHDE's Reagens löst Codein mit gelblicher, alsbald in Grün, später in Blau übergehender Farbe auf; gelindes Erwärmen beschleunigt diesen Farbenwechsel.
- d) Die Lösung des Alkaloïds in wenig conc. Schwefelsäure färbt sich beim gelinden Erwärmen mit 1 bis 2 Tropfen Zuckersyrup purpurroth.

Narcotin krystallisirt in glänzenden Prismen oder platten Nadeln, zeigt keine alkalische Reaction und keinen bitteren Geschmack, wodurch es sich wesentlich vom Codein unterscheidet. Es ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in Aether und Benzol ziemlich leicht löslich. Die Salze des Narcotins krystallisiren meistens nicht, sind in Wasser und Weingeist leicht löslich und nur wenig beständig. In Folge der geringen basischen Natur des Narcotins kann es aus weinsaurer Lösung mit Chloroform vollständig ausgeschüttelt werden¹. Durch dieses Verhalten lässt sich das Narcotin von den andern Opiumalkaloïden, speciell dem Codein, sowie auch von andern Alkaloïden leicht trennen. Aus der Chloroform- oder Aetherlösung hinterbleibt das Narcotin meistens als schwach bräunlich gefärbter Firniss, der nach längerem Stehen zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Reactionen auf Narcotin;

- a) Narcotin wird von conc. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, welche allmählich in Röthlich-

¹ Bei einem Versuche wurden aus 100^{ccm} einer 0,1% Narcotinlösung bei Gegenwart von 2 gr Weinsäure und bei zweimaligem Ausschütteln 0,098 gr Narcotin vom Chloroform aufgenommen.

gelb und nach einigen Tagen in Himbeerfarben übergeht.

- b) Lässt man die Lösung des Narcotins in verdünnter Schwefelsäure (1:5) in einem Schälchen sehr allmählich verdunsten, so färbt sich die Lösung zuerst orange, dann vom Rande aus blauviolett; erhitzt man weiter bis zum beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schmutzig rothviolette Färbung an. — Characteristische Reaction.
- c) Setzt man zu der Lösung des Alkaloïds in kalter conc. Schwefelsäure nach 1 bis 2 Stunden sehr wenig Salpetersäure, so tritt eine rothe Färbung auf, welche mit der Zeit schöner und intensiver wird. — Ebenso schön gelingt die Reaction mit dem ERDMANN'schen Reagens. (Siehe Anhang D.)
- d) FRÖHDE's Reagens löst Narcotin mit grünlicher Farbe auf; wendet man conc. FRÖHDE'sches Reagens (Anhang D) an, so geht die grüne Färbung bald in Kirschroth über.

Strychnin. Strychnin krystallisirt aus Alkohol oder Aether in Säulen des rhombischen Systems, die in Wasser sehr schwer löslich sind und stark bitter schmecken. In absolutem Alkohol und Aether ist das Alkaloïd schwer löslich, leichter in Benzol, am reichlichsten in Chloroform löslich. Die Strychninlösungen reagiren alkalisch. Conc. Schwefelsäure löst Strychnin ohne Färbung auf.

Reactionen:

- a) Löst man Strychnin in einem Uhrglase in wenig conc. Schwefelsäure, setzt ein Stückchen eines Kryställchens von Kaliumbichromat hinzu und drückt dieses fest auf die Glaswand an, so fließen beim Neigen der Uherschale intensiv blau bis blauviolett gefärbte Streifen vom Kryställchen ab. Durchrührt man diese Mischung mit einem Glasstabe, so wird die ganze Flüssigkeit violett gefärbt. Die Färbung verschwindet nach kurzer Zeit; sie geht alsbald in Roth und schliesslich in ein schmutziges Grün über. Sehr empfindlicher Nachweis von Strychnin.
- b) Chromsaures Strychnin und Strychninferricyanid geben vorige Reaction besonders schön. Um das erstere Salz darzustellen, wird das Strychnin mit einer verdünnten

Lösung von Kaliumbichromat übergossen und die Flüssigkeit nach einigem Stehen vom gebildeten Strychninchromat abgossen, das noch mit wenig Wasser ausgewaschen wird. Wird mit Hilfe eines Glasstabs das Chromat durch conc. Schwefelsäure geführt, so entstehen schön violette und blaue Streifen.

Zu beachten ist, dass Strychnin, in Folge seines grossen Krystallisationsvermögens, beim Verdunsten der Aetherlösung in den allermeisten Fällen in feinen Nadeln zurückbleibt.

Brucin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen Tafeln; aus der Aetherlösung scheidet es sich meist amorph ab. Es ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, weniger leicht in absolutem Aether; die Löslichkeit des Brucins in Aether ist aber noch grösser, als die des Strychnins. Die Brucinlösungen schmecken stark bitter und reagiren alkalisch. **Brucin.**

Reactionen:

- a) Brucin und seine Salze werden von conc. Salpetersäure mit scharlach- bis blutrother Farbe gelöst, welche aber wenig beständig ist und alsbald in Gelbroth, zuletzt, zumal beim Erwärmen, in Gelb übergeht. Die gelb gewordene Lösung nimmt beim Erwärmen mit Zinnchlorür eine intensiv violettrothe Färbung an. Unterschied von Morphin. Diese Reaction tritt um so sicherer ein, je weniger Salpetersäure man anwendet und wird durch anwesendes Strychnin nicht beeinträchtigt.
- b) Fügt man zu der farblosen Lösung des Brucins in conc. Schwefelsäure eine sehr geringe Menge Salpetersäure, so zeigt sich eine blutrothe, bald gelb werdende Zone.

Diese Reaction gelingt sehr schön, wenn man die Lösung des Brucins in wenig verdünnter Salpetersäure über conc. Schwefelsäure schichtet; an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten bildet sich eine rothe Zone.

Will man Strychnin neben Brucin nachweisen, so versetzt man den Aetherrückstand mit conc. Schwefelsäure, die wenig conc. Salpetersäure enthält, wobei die, Brucin anzeigende rothe Färbung auftritt; ist diese in Gelb übergegangen, so prüft man mit einem Körnchen Kaliumbichromat auf Strychnin.

Atropin. Atropin bildet farblose, glänzende, spiessige Nadeln, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Die heisse, wässerige Lösung des Alkaloids reagirt stark alkalisch, so dass selbst Phenolphthaleinlösung geröthet wird und besitzt einen lange anhaltenden unangenehm bitteren Geschmack. In Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Atropin sehr leicht löslich, weniger leicht in Aether (1:50) und Benzol. Die Lösung des Atropins in conc. Schwefelsäure ist farblos. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt das Atropin meistens als ein harziger, selten krystallinisch werdender Firniss.

Reactionen:

- a) Sehr charakteristisch für Atropin ist die empfindliche VITALI'sche Reaction. Die Lösung des Alkaloids in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure wird im Porcellanschälchen oder auf dem Porcellandeckel auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft; hierbei hinterbleibt ein nahezu ungefärbter Rückstand, welcher, nach dem Erkalten, beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge, eine violette, bald in Kirschroth übergehende Färbung annimmt.
- b) Atropin entwickelt beim Erhitzen im Probirrohre bis zum Auftreten weisser Nebel einen angenehmen Geruch; setzt man hierauf etwa 1 ccm conc. Schwefelsäure hinzu, erwärmt bis zur Bräunung und verdünnt sofort mit etwa 2 ccm Wasser, so tritt während des Aufschäumens ein intensiver, süsslicher honigähnlicher Geruch auf. Diese früher einzig bekannte Atropinreaction gelingt noch mit 0,01 gr Atropin.
- c) Die sehr charakteristische Wirkung des Atropins auf die Pupille des Auges kann weiter zum Nachweise des Atropins benutzt werden. Die Pupillenerweiterung tritt noch durch 1 Tropfen einer sehr stark verdünnten Atropinlösung ein. (1:130 000)¹.

¹ Das Homatropin, dessen Hydrobromid arzneiliche Anwendung findet, besitzt eine ebenso stark pupillenerweiternde Wirkung, wie das Atropin; die Wirkung verschwindet aber verhältnissmässig rascher, wie nach Atropin. Das Homatropin wird auch aus alkalischer Lösung durch Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ein sehr schwer krystallisirbares Oel. Wird die Base mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, so nimmt der kaum gefärbte Rückstand nach dem Erkalten beim Uebergiessen mit alkoholischer Kalilauge eine bald verschwindende Violett-färbung an.

Chinin krystallisirt aus verdünntem Alkohol manchmal in feinen **Chinin.** Nadeln, wird aber meistens als ein undeutlich krystallinisches Pulver erhalten. Aus der Aetherlösung bleibt es gewöhnlich als eine harzartige nicht krystallinische, zusammengebackene Masse zurück. Ein Theil Chinin wird bei 15° von etwa 2000 Theilen, bei 100° von 700 Theilen Wasser gelöst. Von Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird Chinin reichlich aufgenommen. Die mit Schwefelsäure, Essigsäure, Weinsäure hergestellten Chininlösungen zeigen schön blaue Fluorescenz. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung fluorescirt noch bei einer Verdünnung von 1:100,000. Chlor- und Bromwasserstoff rufen keine Fluorescenz hervor; sie heben dieselbe sogar auf, wenn sie einer fluorescirenden Chininlösung zugesetzt werden.

Reactionen:

- a) Thalleiochinreaction. Wird die Lösung von Chinin in wenig verdünnter Essigsäure mit einigen Tropfen starkem Chlorwasser und etwas Wasser versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak smaragdgrün. Liegen grössere Mengen Chinin vor, so entsteht hierbei ein grüner Niederschlag. Dieser Niederschlag, das „Thalleiochin“, lässt sich als amorphe, nicht krystallisirende Substanz von nicht bestimmter Zusammensetzung erhalten; das Thalleiochin ist in Alkohol und Chloroform, nicht aber in Aether löslich.
- b) Herapathitreaction. Man stellt sich zunächst eine Mischung aus 30 Tropfen Essigsäure, 20 Tropfen absolutem Alkohol und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure her. Wird 0,01 gr Chinin mit 20 Tropfen dieser Mischung zum Sieden erhitzt und 1 Tropfen alkoholischer Jodlösung (1:100) zugesetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen grüne, metallisch glänzende Blättchen einer Jodverbindung, des „Herapathits“ ab, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden können. Der Herapathit kann wegen seiner geringen Löslichkeit zur quantitativen Bestimmung des Chinins dienen, besonders auch zur quantitativen Trennung des Chinins von den andern Chinaalkaloïden, welche leicht lösliche Jodverbindungen geben.

Cocaïn. Cocaïn krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Prismen, hat einen bitterlichen Geschmack und ruft auf der Zunge eine vorübergehende Gefühllosigkeit hervor. Es ist in Wasser wenig (1 Theil Cocaïn in 700 Theilen Wasser), in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther leicht löslich. Cocaïn reagirt stark alkalisch und wird von verdünnten Säuren zu meist krystallisirbaren Salzen leicht gelöst. Aus den Salzlösungen wird die Base durch Ammoniak, Alkali- und Alkalicarbonatlösungen gefällt. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen Cocaïn ohne Färbung auf. Die Lösungen der Cocaïnsalze geben mit den meisten allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge: Quecksilberchlorid fällt einen weissen, beim Umschütteln sich zusammenballenden Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. — Jodlösung bewirkt einen braunen, amorphen Niederschlag. — Pikrinsäure fällt gelbes, flockiges Pikrat.

Reactionen auf Cocaïn:

- a) Die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung eines Cocaïnsalzes giebt mit 1 Tropfen Kalilauge eine weisse, milchige Trübung, aus welcher sich zunächst harzige Oeltropfen, später feine, weisse Nadeln von Cocaïn abscheiden. Schmelzpunct des Cocaïns 98° .
- b) Gesättigte Kaliumpermanganatlösung fällt einen violetten Niederschlag von Cocaïnpermanganat.
- c) Erwärmt man Cocaïn mit wenig conc. Schwefelsäure und einigen ccm Alkohol, so tritt der charakteristische Geruch von Benzoësäureäthylester auf. Nachweis der Benzoylgruppe im Cocaïn. — Man kann auch das Cocaïn mit wenig conc. Schwefelsäure mehrere Minuten im Wasserbade erhitzen; fügt man hierauf einige ccm Wasser hinzu, so erfolgt eine weisse krystallinische Abscheidung von Benzoësäure, welche durch Sublimation oder bei genügender Menge durch Bestimmung des Schmelzpunctes (120°) weiter nachgewiesen wird. — Oder man kann die Benzoësäure mit Aether ausschütteln und sie nach dem Verdunsten des Aethers, durch Erhitzen mit Alkohol und conc. Schwefelsäure in den Benzoësäureester überführen. — 0,05 gr Cocaïn lassen sich noch durch diese Reaction erkennen.
- d) Setzt man zu einer Cocaïnlösung einige Tropfen einer 5%igen

Chromsäurelösung, so bildet sich bei jedem Tropfen ein Niederschlag, der sich sofort wieder löst. Fügt man zu der klaren Lösung etwa 1 ccm conc. Salzsäure, so entsteht ein mehr oder weniger harziger, orangegelber Niederschlag von Cocaïnchromat.

C. Untersuchung auf Apomorphin und Morphin:

- α) Aetherauszug der ammoniakalischen Flüssigkeit: Apomorphin (Spuren von Morphin)¹.
- β) Chloroformauszug der ammoniakalischen Flüssigkeit: Morphin.

Die vom Aether getrennte, wässrige alkalische Flüssigkeit kann noch Apomorphin und Morphin enthalten. Das Apomorphin giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass die wässrige Flüssigkeit meistens grünlich gefärbt ist und die Aetherauszüge aus der sauren, wie alkalischen Lösung eine röthliche bis violettrothe Färbung zeigen.

Zur vorläufigen Prüfung auf Morphin säuert man einen Theil der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt ein Kryställchen Jodsäure hinzu und schüttelt mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff tüchtig aus; werden diese Lösungsmittel hierbei violett gefärbt, so kann Morphin zugegen sein. Diese Reaction gestattet jedoch keinen sichern Schluss auf das Vorhandensein von Morphin, da ausser diesem Alkaloid viele andere Substanzen Jodsäure reduciren.

Zum Nachweise des Apomorphins wird die wässrige alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dann mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und mit Aether tüchtig ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Apomorphin als grünlicher, meistens krystallinischer Rückstand.

Apomorphin ist eine in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol leicht lösliche Base, die sich, besonders im feuchten oder gelösten Zustande, wahrscheinlich durch Oxydation grün färbt. Das grüne Zersetzungsproduct wird von Aether, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe aufgenommen. Das Apomorphin giebt

¹ Das amorphe, frisch gefällte Morphin geht in Spuren in Aether über.

die unter Morphin angegebenen, auf der Bildung von Apomorphin beruhenden Reactionen direct, ohne vorhergehende Behandlung mit heisser conc. Schwefelsäure oder Salzsäure:

- a) HUSEMANN'sche Reaction. Die Lösung von Apomorphin in kalter, conc. Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure sofort dunkelblutroth gefärbt.
- b) PELLAGRI'sche Reaction. Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure färbt sich, nach dem Uebersättigen mit Natriumbicarbonat, auf Zusatz von wenig alkoholischer Jodlösung blau bis smaragdgrün; schüttelt man hierauf mit Aether aus, so nimmt dieser eine violette Färbung an.
- c) FRÖHDE's Reagens löst reines Apomorphin mit intensiv grüner Farbe auf; das durch die Luft veränderte Alkaloïd giebt hierbei eine violett gefärbte Lösung.

Die vom Aether getrennte wässrige, ammoniakalische Flüssigkeit wird mit ziemlich viel warmem Chloroform 2 bis 3 mal tüchtig ausgeschüttelt und die durch ein trocknes Filter gegossenen Chloroformauszüge bei gelinder Wärme eingedampft. Ist der Verdampfungsrückstand krystallinisch und nicht zu sehr verunreinigt, so kann er direct, wie unten angegeben, auf Morphin untersucht werden. Wenn derselbe jedoch, wie es häufig vorkommt, durch Extractivstoffe röthlich bis braun gefärbt ist, so ist eine Reinigung des Morphins unbedingt nothwendig. Die Lösung des Rückstandes in wenig Amylalkohol wird dann mit heissem Wasser, dem verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, ausgeschüttelt. Es entzieht hierbei die Schwefelsäure dem Amylalkohol das Morphin, während die färbenden Stoffe grösstentheils im Amylalkohol zurückbleiben. Der wässrigen Lösung des Alkaloïdsalzes wird das Morphin nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wiederum mit heissem Chloroform entzogen. Der Rückstand dieses zweiten Chloroformauszuges enthält nun nahezu reines Morphin.

Morphin. Morphin krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln, die in Wasser nur wenig löslich sind — 1:5000 bei 15°; 1:500 bei 100° — und stark bitter schmeckende, alkalisch reagirende Lösungen geben. — In Aether und Benzol ist das krystal-

linische oder krystallisirte Morphin unlöslich, das amorphe, frisch gefällte wenig löslich. Von Amylalkohol, Chloroform und Essigäther wird das amorphe Morphin wesentlich leichter aufgenommen, als das krystallisirte Alkaloid. — Morphin wird von den Alkalien gelöst und aus diesen Lösungen durch Salmiak wieder gefällt.

Reactionen auf Morphin:

- a) Die HUSEMANN'sche Reaction. Wird die fast farblose Lösung des Morphins in wenig conc. Schwefelsäure einige Minuten lang auf etwa 150° — bis weisse Dämpfe auftreten — oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit sehr wenig conc. Salpetersäure versetzt, so nimmt die Flüssigkeit vorübergehend eine rothviolette, bald in Blutroth übergehende Färbung an, welche allmählich verblasst. Im Unterschiede von der ähnlichen Brucinreaction färbt sich diese Lösung beim Erwärmen mit Zinnchlorür nicht violett. Die HUSEMANN'sche Reaction ist empfindlich und auch ein sehr charakteristischer Nachweis für Morphin.
- b) Die PELLAGRI'sche Reaction. Verdampft man eine Lösung von wenig Morphin in 2 bis 3 ccm starker Salzsäure unter Zusatz von 3 Tropfen conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so hinterbleibt ein roth gefärbtes Oel; setzt man zu diesem abermals wenig Salzsäure, dann Natriumbicarbonatlösung bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction, so färbt sich diese Flüssigkeit mit 1 bis 3 Tropfen einer alkoholischen Jodlösung smaragdgrün; wird die grüne Lösung mit Aether tüchtig ausgeschüttelt, so schichtet sich dieser mit rother Farbe darüber. — Ein Ueberschuss an Jodlösung stört die Reaction.
Empfindlicher und charakteristischer Nachweis von Morphin.
- c) FRÖHDE's Reagens löst Morphin und trockne Morphinsalze, in Folge Reduction der Molybdänsäure zu Sesquioxiden, mit violetter Farbe auf; diese Färbung geht allmählich durch Blau in ein schmutziges Grün über und verblasst zuletzt bis auf ein schwaches Roth; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort. Diese Reaction ist empfindlicher, als die HUSEMANN'sche oder PELLAGRI'sche, aber für Morphin nicht so ausschliesslich charakteristisch

wie jene, da auch andere Alkaloide und organische Stoffe bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure Molybdänsäure reduciren und dadurch ebenfalls eine Blaufärbung der Lösung bewirken.

- d) Die Lösung von Morphin in stark verdünnter Schwefelsäure scheidet aus einer conc., frisch bereiteten Jodsäurelösung Jod ab, das mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Stärkelösung nachgewiesen wird. Empfindliche Reaction, aber Morphin nicht allein anzeigend.
- e) Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes wird durch stark verdünnte Eisenchloridlösung blau gefärbt. Die Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, weil kein anderes Alkaloïd sich gleich verhält, erfordert aber ziemlich viel Substanz und keine zu starke Verdünnung der Morphinlösung.
- f) Wird die Lösung eines Morphinsalzes mit wenig einer verdünnten Mischung aus Eisenchlorid und Ferricyankalium versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit blau; bei grösseren Mengen von Morphin entsteht hierbei ein Niederschlag von Berlinerblau.

Aus verschiedenen der angeführten Reactionen ist zu ersehen, dass das Morphin stark reducirende Eigenschaften besitzt; z. B. werden auch Silberlösungen reducirt. — Essigsäures Morphin fällt aus ammoniakalischer Silbernitratlösung beim Erwärmen einen grauen Niederschlag von metallischem Silber.

Von den allgemeinen Alkaloïdreagentien sind in ihrem Verhalten gegen Morphinlösung durch Empfindlichkeit ausgezeichnet: Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Jod-Jodkalium.

Gerbstofflösung bewirkt sofort keine Fällung; erst allmählich entsteht eine schwache, mit der Zeit stärker werdende Trübung.

Anhang zu Gruppe II.

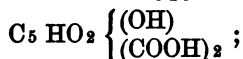
- a) Nachweis des Opiums, resp. der Meconsäure und des Meconins.

Da Opiumpräparate, besonders die Opiumtinctur in geringer Menge, Jedermann ziemlich leicht zugänglich sind und

daher zu Vergiftungen Veranlassung geben können, so wird es in manchen Fällen von Wichtigkeit sein, die Anwesenheit von Opium zu constatiren. Diese ist freilich schon zum Theil aus dem Nachweise der im Opium stets in grösserer Menge vorkommenden Alkaloïde: Narcotin und Morphin erbracht. — In dem Opium sind immer zwei nicht basische Substanzen, Meconsäure und Meconin enthalten, deren Nachweis — neben Narcotin und Morphin — bestimmt auf das Vorhandensein von Opium schliessen lässt.

Die Meconsäure ist eine Oxypyrrondicarbonsäure

**Mecon-
säure.**



krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in Tafeln oder Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind; durch Ferrisalzlösung wird deren Lösung dunkelroth gefärbt. Dem Pyron kommt der Ausdruck $CO < \begin{array}{c} CH=CH \\ CH=CH \end{array} > O$ zu.

Zum Nachweise der Meconsäure behandelt man einen Theil des ursprünglichen Untersuchungsobjectes mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, filtrirt ab und verdampft das Filtrat. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig Wasser aufgenommen und die abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger gebrannter Magnesia zum Sieden erhitzt, wodurch eine Lösung von meconsaurem Magnesium entsteht. Das mit Salzsäure schwach angesäuerte Filtrat färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung braunbis blutroth, wenn Meconsäure zugegen ist. Die rothe Färbung verschwindet beim Erwärmen mit Salzsäure nicht; Unterschied von Essigsäure.

Die Meconsäure lässt sich in dem Auszuge von 0,03 gr Opium noch deutlich nachweisen.

Das Meconin ist das Lacton der nur in Salzen bekannten **Meconin.**

Meconinsäure $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ COOH \\ CH_2OH \end{array} \right\}$; es hat somit die Zusammen-

setzung: $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ CO \\ CH_2 \end{array} \right\} > O$

Das Meconin ist in Wasser schwer in Alkohol und Aether leicht löslich; es wird von den Alkalien zu Salzen der Meconinsäure gelöst. — Um das Meconin nachzuweisen, zieht man die ursprüngliche Substanz mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz ein und nimmt den Rückstand in nicht zu wenig Wasser auf. Dieser sauren Flüssigkeit entzieht man durch Ausschütteln mit Benzol das Meconin, welches häufig nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen zurückbleibt. Nachweis von Meconin: Meconin löst sich in wenig conc. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe auf, die innerhalb von zwei Tagen in Roth übergeht.

b) Ueber Ptomaine.

Ptomaine sind basische, giftige oder nicht giftige stickstoffhaltige Substanzen, die bei der Fäulniss von Eiweissstoffen unter dem Einflusse von Bacterien entstehen. Sie sind zum Theil jedenfalls als die Stoffwechselproducte der Bacterien anzusehen und kommen beinahe immer in Leichen vor, besonders in solchen Leichentheilen, die schon stark in Verwesung übergegangen sind. Viele Ptomaine zeigen grosse Aehnlichkeit mit den Alkaloiden, geben wie diese, mit den allgemeinen Alkaloidreagentien Niederschläge und verschiedene verhalten sich sogar gegen specielle Alkaloidreagentien, wie ganz bestimmte Alkaloide. Die Ptomaine sind daher für die forensische Chemie von grösster Bedeutung, indem deren Anwesenheit leicht zu Täuschungen und Trugschlüssen führen kann. — Auch in dem Verhalten gegen Lösungsmittel gleichen diese Fäulnissproducte den Pflanzenbasen; die einen werden aus saurer, die anderen aus alkalischer Lösung von Aether, wieder andere nur von Amylalkohol oder Chloroform aus alkalischer Flüssigkeit aufgenommen. Die meisten Ptomaine wirken stark reducirend, führen z. B. Ferricyankalium sofort in Ferrocyan kalium über; auch manche Alkaloide, wie Morphin, gleichen in dieser Hinsicht den Ptomainen.

Die Aehnlichkeit eines Ptomains mit einem bestimmten Pflanzenstoff beschränkt sich häufig nur auf die eine oder die andere Reaction und erstreckt sich nie auf alle charakteristischen Reactionen des betreffenden Alkaloids. Um sich daher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vor Verwechslung von Ptomainen mit Pflanzenstoffen möglichst zu schützen, ist es unbedingt geboten, sämmtliche, für das vermuthete Alkaloid charakteristischen Reactionen auszuführen und sich nicht etwa mit nur einer Reaction zu begnügen. — Durch Feststellung der physiologischen Wirkung der Substanz ist die chemische Untersuchung zu ergänzen; denn gerade in physiologischer Hinsicht unterscheiden sich häufig die Fäulnissproducte sehr wesentlich von den chemisch-ähnlichen Pflanzenbasen. Es sind bis jetzt Ptomaine beobachtet worden, die mit Coniin, Nicotin, Strychnin, Codein, Veratrin, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Morphin und Narcein gewisse Aehnlichkeiten zeigten. Ein dem Morphin gleichendes Fäulnissproduct ist von SELMI beschrieben worden; dasselbe wurde weder aus saurer noch alkalischer Lösung von Aether aufgenommen, wohl aber der alkalischen oder ammoniakalischen Lösung durch Amylalkohol leicht entzogen. Es machte aus Jodsäure Jod frei, gab aber die für Morphin allein charakteristischen Reactionen, nämlich die HUSEMANN'sche, PELLAGRI'sche und die Ferrichloridreaction nicht!

Um in solchen Fällen ein unzweideutiges Resultat zu erhalten, ist, wenn irgend möglich, die Reindarstellung des Alkaloids anzustreben. Gelingt diese, so kann die Natur des Giftes immer unzweifelhaft festgestellt werden.

Uebersicht der Gruppe II.

Untersuchung nach Stas-Otto.

A. Aetherauszug aus saurer Lösung.

Digitalin,	die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Bromwasser röthlich-violett gefärbt. — Mit Gerbstoff reichliche Fällung.
Colchicin,	die Lösung in conc. Salpetersäure färbt sich beim Uebersättigen mit Natronlauge orangegelb bis orangeroth.
Pikrotoxin,	FEHLING'sche Lösung wird bei gelindem Erwärmen reducirt.
Pikrinsäure,	gelb, Seide und Wolle werden gelb gefärbt. — Mit conc. Cyankaliumlösung beim Erwärmen Rothfärbung.
Acetanilid,	mit Kalilauge und Chloroform entsteht Phenylisonitril. — Giebt die Indophenolreaction.
Salicylsäure,	mit Eisenchlorid Violett-, mit MILLON's Reagens Rothfärbung. — Bromwasser fällt einen gelblich-weissen Niederschlag.
Antipyrin,	mit Eisenchlorid Rothfärbung. — 1 bis 2 Tropfen rauchende Salpetersäure färben grün, nach dem Erwärmen auf weiteren Zusatz roth. — Gerbstoff fällt weiss.
Coffein,	der nach dem Eindampfen mit Chlorwasser bleibende Rückstand färbt sich mit Ammoniak purpurviolett, mit Kalilauge blauviolett.

B. Aetherauszug aus alkalischer Lösung.

Coniin,	gelbe Oeltropfen von charakteristischem Geruch. — Die Lösung in wenig kaltem Wasser trübt sich beim Erwärmen. — Beim Eindampfen mit Salzsäure hinterbleiben die charakteristischen Krystalle von salzsaurem Coniin.
Nicotin,	flüssig, Tabacksgeruch. — Mit ätherischer Jodlösung entstehen die Roussin'schen Krystalle.
Anilin,	Isonitrilreaction. — Mit Chlorkalklösung Violettfärbung.
Veratrin,	die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen tiefroth. — WEPPE'sche Reaction. — Rothfärbung beim Erhitzen mit conc. Salzsäure.
Codein,	die farblose Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit einer Spur Eisenchlorid blau gefärbt. — Färbt sich beim Erwärmen mit Zuckersyrup und Schwefelsäure purpurroth.
Narkotin,	reagirt nicht alkalisch und schmeckt nicht bitter. — ERDMANN's Reagens löst mit rother Farbe auf, die mit der Zeit schöner wird.
Strychnin,	die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich mit Kaliumbichromat violett.

- Brucin,** wird von conc. Salpetersäure mit rother, bald gelb werdender Farbe gelöst; diese Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Zinnchlorür rothviolett.
- Atropin,** VITALI'sche Reaction. — Pupillenerweiterung.
- Chinin,** Thalleiochinreaction. — Herapathitreaction. — Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau.
- Cocain,** wird aus der Salzlösung durch Kalilauge gefällt. — Mit conc. Schwefelsäure Abspaltung der Benzoylgruppe und Nachweis der Benzoessäure.
- Physostigmin,** giebt mit Ammoniak eingedampft einen blauen, in Alkohol mit blauer Farbe löslichen Rückstand. — Pupillenverkleinerung.

C. Aus ammoniakalischer Lösung.

- α) Aetherauszug: **Apomorphin**: giebt direct die HUSEMANN'sche und PELLAGRI'sche Reaction.
- β) Chloroformauszug: **Morphin**, charakteristisch sind: die HUSEMANN'sche, PELLAGRI'sche und Eisenchloridreaction. Jodsäure wird reducirt. — FRÖHDE's Reagens löst mit violetter Farbe auf.

Anhang zu Gruppe II.:

- a) Untersuchung auf Opium:
- α) Meconsäure, mit Eisenchlorid Rothfärbung.
- β) Meconin, wird von conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst.
- b) Ueber Ptomaine.

III.

Untersuchung auf Metallgifte.

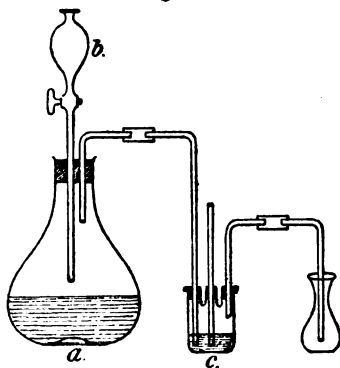
Der III. Theil des ursprünglichen Untersuchungsobjectes oder der bei der Destillation bleibende Rückstand wird in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit etwa 20 bis 30 ccm reiner conc. Salzsäure versetzt; die Schale wird auf das kochende Wasserbad gestellt und sofort 2 gr Kaliumchlorat zugesetzt. Nachdem die Schale die Wasserbadtemperatur angenommen hat, wird unter Umrühren von Zeit zu Zeit — etwa von 5 zu 5 Minuten — je 0,5 gr Kaliumchlorat zugefügt und zwar so lange, bis der Schaleninhalt eine weingelbe Farbe angenommen hat. Alsdann erhitzt man, nach nochmaligem Zusatz von wenig Salzsäure und Kaliumchlorat, bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Bei dieser Operation werden durch das Chlor die organischen Stoffe grösstentheils beseitigt; hierbei ist zu bemerken, dass das Kaliumchlorat nur in stark saurer Lösung wirkt, wesshalb stets ein grosser Ueberschuss von Salzsäure vorhanden sein muss. Sollte während der Operation der Schaleninhalt durch Verdunsten zu dick werden, so setzt man Wasser oder verdünnte Salzsäure hinzu. Ein allzu grosser Ueberschuss von Salzsäure ist zu Ende der Operation unter Zusatz von Wasser zu verdampfen. Hierbei tritt häufig eine Braunfärbung der Masse ein, welche durch Hinzufügen weniger Kryställchen Kaliumchlorat beseitigt wird. — Nach dem Erkalten wird das Reactionsprodukt mit Wasser stark verdünnt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und abfiltrirt:

Der Filterrückstand enthält: Silberchlorid, Baryum- und Bleisulfat und wird, wie unter Metallgifte IV angegeben ist, untersucht.

Das Filtrat, das bei richtigem Arbeiten schwach gelb gefärbt ist, wird in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 60° bis 80° erhitzt und in dasselbe längere Zeit — etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde

lang — ein langsamer Strom reinen Schwefelwasserstoffgases¹ eingeleitet, was auch während des Erkaltens fortgesetzt wird. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit wird, nachdem der Kolben mit einem Korken lose verschlossen ist, über Nacht bei Seite gestellt. Wenn am anderen Tage die Flüssigkeit noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, so wird sie weiter verarbeitet. Wenn dieses aber nicht der Fall ist, so muss die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt werden. — Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgewaschen; die abfiltrirte Flüssigkeit² dient zur Untersuchung auf Metallgifte III: Zink und Chrom.

Fig. 4.



Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Natriumsulfhydrat.

a. Entwicklungsflasche mit verdünnter Schwefelsäure; b. Kugeltrichter mit NaHS; c. Waschflasche.

Der noch feuchte Schwefelwasserstoffniederschlag wird mit heissem, stark gelbem Schwefelammonium unter Zusatz von

¹ Völlig arsenfreien Schwefelwasserstoff stellt man am bequemsten in folgender Weise dar: Aus rohem Schwefeleisen und roher Salzsäure entwickelter Schwefelwasserstoff wird in verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung geleitet; die Lösung des gebildeten Natriumsulfhydrats bringt man in einen Kugeltrichter und lässt sie in verdünnte Schwefelsäure fließen, wobei die Entwicklung des nun völlig arsenfreien Schwefelwasserstoffes sich nach Bedürfniss reguliren lässt.

² Mit einem Theil des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag führt man stets, ehe man auf Zink und Chrom prüft, einen Controlversuch aus, indem man die 10- bis 20fache Menge starken Schwefelwasserstoffwassers zugeibt; entsteht hierbei kein Niederschlag, so sind die Metalle der Gruppe II vollständig ausgefällt. Im anderen Falle ist das Gesamtfiltrat vom H₂S-Niederschlage nach starkem Verdünnen nochmals mit H₂S zu behandeln. Blei, Kadmium, zum Theil auch Kupfer, werden nämlich bei Gegenwart von ziemlich viel mässig verdünnter Salzsäure durch H₂S nicht vollständig gefällt.

wenig Ammoniak behandelt, was durch Auftröpfeln auf das Filter geschehen kann, dann nochmals mit schwefelammoniumhaltigem Wasser nachgewaschen.

Das hierbei gewonnene Filtrat ist auf Metallgifte I:

Arsen, Antimon, Zinn (Kupfer);

der Filtrerrückstand auf Metallgifte II:

Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium

zu untersuchen.

Metallgifte I.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Theils des Schwefelwasserstoffniederschlags.

Arsen, Antimon, Zinn (Kupfer)¹

(Verfahren von MEYER).

Das durch organische Stoffe² meistens dunkelbraun gefärbte schwefelammoniumhaltige Filtrat wird in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig rauchender Salpetersäure nochmals abgedampft. Der hierbei bleibende Verdampfungsrückstand wird mit wenig Natronlauge aufgeweicht und mit etwa der dreifachen Menge einer Mischung aus zwei Theilen Natronsalpeter und einem Theil trockener Soda zerrieben. Diese Mischung wird in kleinen Portionen in einen glühenden Porcellantiegel allmählich eingetragen. Ist die ganze Masse in dem Tiegel, so wird noch kurze Zeit erhitzt, bis der Tiegelinhalt zu einer farblosen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist. — Die Schmelze, welche arsensaures —, pyroantimonsaures —, zinnsaures Natrium und Zinnoxyl enthalten kann, wird nach dem Erkalten mit 20 bis 30 ccm destillirtem Wasser ausgezogen und,

¹ Schwefelkupfer ist in heissem, gelbem Schwefelammonium in erheblicher Menge löslich. — Beim Behandeln der kupferhaltigen Schwefelammoniumlösung nach dem MEYER'schen Verfahren entsteht Kupferoxyd, welches der Schmelze ein mehr oder weniger graues Aussehen ertheilt. Wird die Schmelze mit Wasser ausgezogen, so bleibt das Kupferoxyd, neben Zinnoxyl und pyroantimonsaurem Natrium im Rückstande. Durch Auflösen des Rückstandes in Salzsäure und Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak wird das Kupfer leicht nachgewiesen.

² Es ist bemerkenswerth, dass in der salzsauren Lösung — auch bei Abwesenheit von Metallen — durch Schwefelwasserstoff in den meisten Fällen ein bräunlicher bis schwarzer Niederschlag entsteht, der durch die stets noch vorhandenen organischen Substanzen veranlasst wird und der meistens in Schwefelammonium löslich ist.

wenn nöthig, gelinde erwärmt. Zu der erhaltenen klaren oder trüben Flüssigkeit setzt man wenig Natriumbicarbonat hinzu, um etwa vorhandenes Aetznatron in Carbonat zu verwandeln und so die kleinen Mengen des gelösten zinnsauren Natriums zu zersetzen und das Zinnoxid vollständig abzuscheiden; alsdann filtrirt man ab:

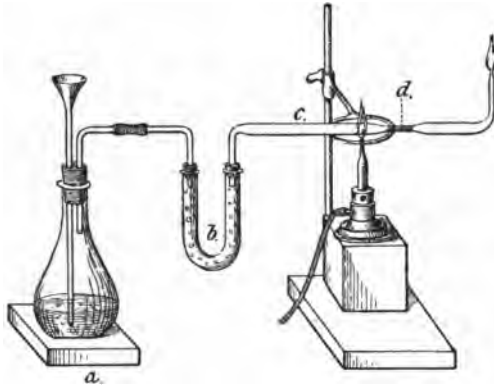
A. Das Filtrat enthält das Arsen als arsensaures Natrium;

B. Der Filterrückstand pyroantimonsaures Natrium und Zinnoxid sowie Spuren von Kupferoxyd.

A. Untersuchung des Filtrats auf Arsen.

Die Ermittlung des Arsens beruht im Allgemeinen darauf, dass man es im freien Zustande abscheidet, wodurch der sicherste Beweis für das Vorhandensein von Arsen geliefert werden kann.

Fig. 5.



MARSH'scher Apparat zum Arsen-, resp. Antimonnachweise.

a. Entwicklungsflasche; b. Chlorcalciumröhre; c. Kaliglasröhre; d. Arsenspiegel.

Von den verschiedenen Methoden, welche dies bezwecken, haben besonders zwei in der gerichtlichen Chemie Eingang gefunden:

Die Methoden: I. von BERZELIUS-MARSH; II. von FRESenius-v. BABO. Beide Verfahren zeichnen sich durch grosse Genauigkeit aus und schliessen eine Verwechselung des Arsens mit dem Antimon völlig aus.

I. Das Verfahren von BERZELIUS-MARSH.

Diese Methode gründet sich darauf, dass die Sauerstoffverbindungen von Arsen durch Wasserstoff in statu nascendi leicht in Arsenwasserstoff übergeführt werden, aus welchem man auf einfache Weise metallisches Arsen abscheiden kann.

Ausführung. Das oben erhaltene Filtrat (A.) wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Porcellanschälchen eingedampft und der Rückstand zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit 2 bis 3 ccm reiner conc. Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die schweren, weissen Dämpfe der Schwefelsäure auftreten. Der Rückstand im Porcellanschälchen stellt dann meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit dar, die das Arsen als Arsensäure enthält und die nach dem Verdünnen mit Wasser für die Untersuchung im MARSH'schen Apparate vorzüglich geeignet ist.

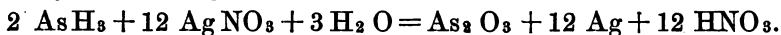
In die Entwicklungsflasche *a* des MARSH'schen Apparats bringt man reines Zink — gekörnt oder in kleinen Stangen — in einer Menge von etwa 15 bis 20 gr und verwendet eine verdünnte und erkaltete reine Schwefelsäure, die durch Mischen von 1 vol. reiner conc. Säure mit 5 vol. Wasser hergestellt ist. Die Wasserstoffentwicklung darf keine zu lebhafte sein, weil sonst die Temperatur in der Entwicklungsflasche zu hoch steigt; in diesem Falle wird nämlich die Schwefelsäure theilweise zu Schwefelwasserstoff reducirt, welcher den Arsennachweis mehr oder weniger beeinträchtigt. Sollte die Entwicklungsflasche daher zu warm werden, so ist sie durch Einstellen in eine Porcellanschale mit kaltem Wasser zu kühlen.

Ist der Wasserstoff arsenfrei!¹, so setzt man die oben erhaltene Flüssigkeit, die das Arsen als Arsensäure enthält, in kleinen Portionen allmählich hinzu. Ist diese Flüssigkeit arsenhaltig, so mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei, und es bildet sich schon nach einigen Minuten in der Kaliröhre hinter der glühenden Stelle ein glänzender Arsenspiegel; sind nur minimale Spuren von Arsen vorhanden, so scheidet sich erst nach längerer Zeit ein brauner bis schwarzbrauner Anflug ab; hierbei erleidet der Arsenwasserstoff beim Durchleiten durch die glühende Röhre eine Zerlegung in Arsen und Wasserstoff. Nimmt man hierauf die Flamme von der Kaliröhre weg, so färbt sich der brennende Wasserstoff bei Anwesenheit von Arsen bläulichweiss, unter Verbreitung weisser Dämpfe von Arsentrioxyd. Bringt man in diese Flamme eine kalte Porcellanschale, so entsteht auf derselben ein glänzender, schwarzbrauner Fleck — Arsen-

¹ Der Wasserstoff ist stets, bevor man den eigentlichen Versuch ausführt, auf seine Reinheit! zu untersuchen.

fleck! Es wird hierbei das aus dem Arsenwasserstoff abgeschiedene Arsen an der kalten Porcellanschale niedergeschlagen.

Auf einem dritten Wege kann das Arsen mit Hülfe des MARSH'schen Apparates nachgewiesen werden, wenn man das ausströmende Gas, nachdem die Flamme gelöscht ist, in eine verdünnte, mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzte Silbernitratlösung einleitet. Bei Vorhandensein von Arsenwasserstoff färbt sich die Silberlösung dunkel und alsbald wird ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber gefällt, während Arsentrioxyd in Lösung ist:



In der vom ausgeschiedenen Silber abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoniak den gelblich-weissen, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag von Silberarsenit hervorrufen.

Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonflecken, resp. Spiegeln.

Der Antimonwasserstoff, der durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf verschiedene Antimonpräparate (wie SbCl_3 , Sb_2O_3 , HSbO_3 , Brechweinstein) entsteht, verhält sich im MARSH'schen Apparate ähnlich, wie der Arsenwasserstoff, d. h. er bildet Flecke und Spiegel und fällt auch aus Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag.

Obwohl das Arsen nach dem MEYER'schen Verfahren scharf vom Antimon getrennt wird und somit ein antimonhaltiges Arsen bei der Prüfung im MARSH'schen Apparate so gut, wie ausgeschlossen ist, so scheint es doch angezeigt die Unterschiede von Arsen und Antimon anzugeben, zumal es stets nöthig sein wird, erhaltene Arsenflecke und -spiegel als solche näher zu charakterisiren. — Auch ist es in vielen Fällen geboten, besonders wenn man glaubt, Antimon gefunden zu haben, mit der vermuthlich antimonhaltigen Flüssigkeit im MARSH'schen Apparate Antimonflecke und -spiegel zu erzeugen, um die Anwesenheit des Antimons weiter zu bestätigen. (Siehe bei Antimon.)

Es sind besonders folgende Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonflecken und -spiegeln bemerkenswerth:

- a) Der Arsenspiegel ist stark metallisch-glänzend, schwarz-

braun und leicht beweglich, d. h. er lässt sich in Folge der grossen Flüchtigkeit, im Wasserstoff durch Erhitzen leicht weiter sublimiren. — Der Antimonspiegel ist direct hinter der erhitzten Stelle, wo er zusammenschmilzt, silberweiss, in, der Flamme entfernteren Lagen fast schwarz und wenig glänzend; da Antimonwasserstoff schon bei niedrigerer Temperatur zersetzt wird, als As H_3 , so scheidet sich das Antimon auch vor der erhitzten Stelle aus. Der Antimonspiegel ist bei höherer Temperatur flüchtig und lässt sich daher weniger leicht weiter sublimiren.

- b) Der Arsenfleck ist glänzend, schwarzbraun, an weniger dichten Stellen schön braun und in Natriumhypochlorit leicht löslich.

Der Antimonfleck ist nicht glänzend, matt, sammtschwarz, auch in dünnen Schichten niemals braun, sondern dunkel graphitartig und in Natriumhypochlorit unlöslich.

- c) Der Arsenfleck wird von einem Tropfen conc. Salpetersäure oder von feuchtem Chlor leicht zu Arsensäure gelöst; setzt man hierauf Silbernitrat hinzu und neutralisirt mit Ammoniak, so bildet sich ein röthlicher Niederschlag von Silberarseniat.

Der Antimonfleck verschwindet gleichfalls durch Salpetersäure oder feuchtes Chlor; Silbernitrat giebt aber keinen gefärbten Niederschlag.

- d) Ein Arsenspiegel, der sich in der Kaliröhre befindet, giebt bei gelindem Erhitzen im trocknen Schwefelwasserstoffstrome gelbes Arsentrisulfid; ein Antimonspiegel färbt sich hierbei braunroth (Kermesfarben) bis schwarz unter Bildung von Antimontrisulfid.
- e) Auch in dem Verhalten gegen Silbernitratlösung zeigen sich Arsen- und Antimonwasserstoff verschieden; in beiden Fällen entstehen wohl schwarze Niederschläge. Durch Arsenwasserstoff wird aber nur metallisches Silber gefällt und im Filtrate davon lässt sich leicht arsenige Säure nachweisen; der Antimonwasserstoff dagegen fällt Antimonsilber (Ag_3Sb) und in der abfiltrirten Flüssigkeit ist keine Spur Antimon zu finden, das vollständig als schwarzes Ag_3Sb gefällt wird. Zum Nachweise des Anti-

mons wird der schwarze Niederschlag mit einer 10 bis 15 %igen Weinsäurelösung tüchtig ausgekocht, wobei das Antimon vollständig in Lösung geht, während das Silber als grauweißer Rückstand bleibt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit verdünnter Salzsäure versetzte Antimonlösung wird orangerotes Schwefelantimon gefällt.

II. Das Verfahren nach FRESenius-VON BABO.

Das Princip dieser Methode gründet sich darauf, dass die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen von Arsen beim Zusammenschmelzen mit Soda und Cyankalium unter Bildung eines Arsenspiegels reducirt werden:

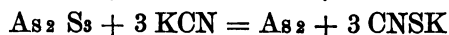
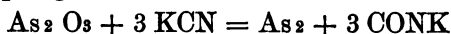
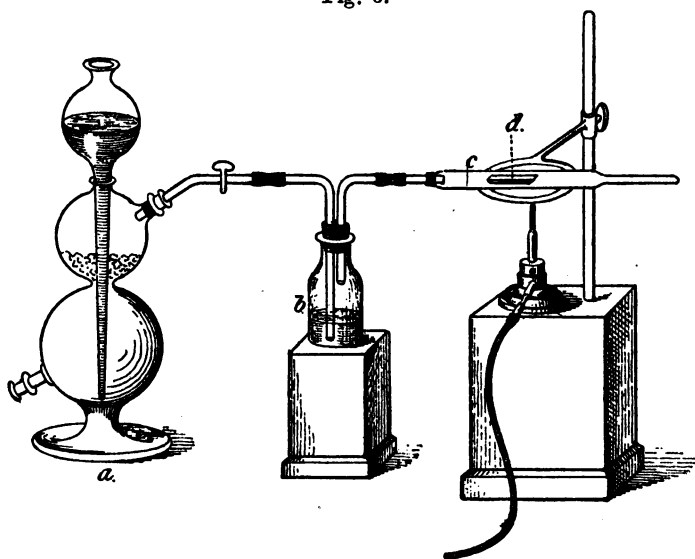


Fig. 6.



Reductionsapparat zum Nachweis von Arsen nach FRESenius-VON BABO.

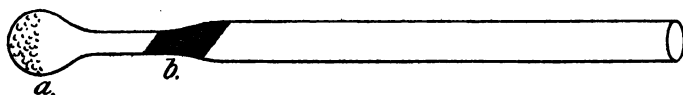
a. Kohlensäureentwickler; b. Trockenflasche mit reiner concentrirter Schwefelsäure; c. Kaliröhre mit Schiffchen d. und Substanz.

Die nach dem Meyer'schen Verfahren erhaltene Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthält, wird zur Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mit einigen cem schwefliger Säure versetzt und die Flüssigkeit alsdann so lange erhitzt, bis der Geruch nach schwef-

liger Säure vollständig verschwunden ist. In diese mit Wasser verdünnte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff ein und sammelt den Niederschlag (As_2S_3) auf einem Filterchen. Das gut ausgewaschene Arsentrisulfid löst man auf dem Filter in wenig heissem Ammoniak auf, dampft die Lösung im Porzellanschälchen ein und erhitzt den Rückstand mit conc. Salpetersäure. Nach dem vollständigen Verdampfen der letzteren wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und mit soviel trockner Soda versetzt, dass die Masse deutlich alkalisch reagirt. Diese wird nach dem vollständigen Austrocknen mit einem mehrfachen Volum einer Mischung aus 3 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theil Cyankalium fein zerrieben und dies Gemenge in einem Porcellanschiffchen, das sich in einer schwer schmelzbaren Kaliröhre befindet, im Kohlensäurestrom reducirt; die Kohlensäure ist durch reine conc. Schwefelsäure zu trocknen. Die Kaliröhre wird an der Stelle, wo das Schiffchen liegt, zuerst nur gelinde erhitzt um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann bis zur starken Rothgluth; an dem kälteren Theile der Röhre entsteht hierbei ein Arsenspiegel, der wie angegeben, näher characterisirt werden kann.

Weit einfacher gestaltet sich der Nachweis des Arsens mit Cyankalium, wenn man die völlig trockene, arsenhaltige Substanz (As_2O_3 , As_2S_3) in einem zur Kugel ausgezogenen Glühröhrchen mit einer trocknen Mischung aus Soda und Cyankalium bis zum Schmelzen des Inhalts stark glüht. In dem verengten Theil des Glühröhrchens erhält man einen Arsenspiegel.

Fig. 7.

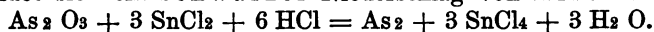


a. Substanzmischung; b. Arsenspiegel.

Weitere Prüfungen auf Arsen.

3. Der Arsennachweis der Pharm. germ. ed. III. — BETTENDORFF'sche Arsenprobe — beruht darauf, dass eine stark concentrirte Auflösung von Zinnchlorür in conc. 40%iger Salzsäure aus der arsenigen Säure schon in der Kälte, aus Arsensäure erst beim Erhitzen metallisches Arsen ausscheidet. Bei minimalen Spuren von Arsen tritt nur eine Roth- bis Braunrothfärbung

der Flüssigkeit ein; sind mehr als Spuren von Arsen vorhanden, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Arsen ab:



4. Der Arsennachweis der Pharm. germ. ed. II.
— GUTZEIT'sche Arsenprobe. — Die geringsten Spuren von arseniger Säure und Arsensäure, sowie deren Salze lassen sich nach Gutzeit¹, noch sicher erkennen, wenn man in einer Probirröhre aus Zink und verdünnter, reiner Salzsäure Wasserstoff entwickelt, zur Beseitigung von etwa vorhandener schwefligen Säure oder von anwesendem Schwefelwasserstoff einige Tropfen Jodlösung (Jodwasser) bis zur Gelbfärbung, alsdann das zu untersuchende Object zusetzt und die Oeffnung des Röhrchens lose mit einem Baumwollpfropfen verschliesst. Legt man auf die Oeffnung des Röhrchens ein mit conc. Sibernitratlösung (1:1) befeuchtetes Papier, so färbt sich dieses citronengelb. Um den gelben Fleck bildet sich allmählich ein schwarzbrauner Rand und beim Befeuchten mit Wasser wird der Fleck sofort schwarz durch die Abscheidung von metallischem Silber.

Die Empfindlichkeit dieses Arsennachweises ist eine grosse; 1 Tropfen einer 0,1%igen Kaliumarsenitlösung färbt das Silberpapier noch deutlich gelb; es lassen sich somit noch 0,00005 gr. As_2O_3 nachweisen. — Die GUTZEIT'sche Arsenprobe ist aber bei weitem nicht so charakteristisch für Arsen, wie der MARSH'sche Nachweis, da auch Antimon-, Phosphorwasserstoff, der bei einem Phosphorgehalt des Zinks auftreten kann, und selbst Kohlenwasserstoffe eine Färbung des Silberpapiers hervorrufen.

B. Untersuchung des Filterrückstandes auf Antimon und Zinn (Kupfer).

Der oben erhaltene Filterrückstand, der pyroantimonisches Natrium, Zinnoxid und Spuren von Kupferoxyd² enthalten kann, wird in wenig mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Theile conc. Säure und Wasser) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade beinahe eingedampft und der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt. Einige Tropfen dieser Lösung bringt man auf einem Platinblech mit einem Zinkstäbchen zusammen; bei Vorhandensein von Antimon entsteht hierbei auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck. — Den übrigen Theil der Lösung lässt man mit einigen Stückchen Zink so lange stehen, bis die Wasserstoffentwicklung zu Ende ist. Die ausgeschiedenen schwarzen Metallflocken werden auf einem Filterchen gesammelt, gut ausgewaschen und mit wenig conc. Salzsäure gelinde erwärmt: Zinn geht als Chlorür in Lösung; Antimon bleibt zurück.

¹ GUTZEIT. Pharm. Zeitung 1879, 263.

² Siehe Anmerkung 1 auf Seite 41.

Nachweis des Zinns:

- a) Die zinnchlorürhaltende Flüssigkeit fällt aus Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag von Calomel, welcher beim Erwärmen in graues, metallisches Quecksilber übergeht, falls Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden ist.
- b) Aus einer verdünnten Mischung von 1 bis 2 Tropfen Ferricyankalium mit wenig Ferrichlorid fällt die Zinnchlorürlösung Berlinerblau.

Zum weiteren Nachweise des Antimons werden die in Salzsäure ungelöst gebliebenen schwarzen Flocken in wenig Königswasser aufgelöst, die überschüssige Salpetersäure bei gelinder Wärme verdampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Liegt nicht zu wenig Antimon vor, so wird hierbei ein weisser Niederschlag von Algarothpulver gefällt, das von einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird. — Einen Theil dieser Lösung prüft man mit Schwefelwasserstoff; den andern Theil bringt man in den MARSH'schen Apparat, um Antimonflecke und Antimonspiegel zu erzeugen, resp. den Antimonwasserstoff mit Silbernitrat nachzuweisen. (Siehe Vorhergehendes.)

Metallgifte II.**Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Theils des Schwefelwasserstoffniederschlags.****Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium.**

Der Niederschlag, welcher die Sulfide von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium enthalten kann, lässt sich in den allermeisten Fällen nach dem allgemeinen qualitativ-analytischen Verfahren verarbeiten. Nur dann, wenn der Niederschlag mit organischen Substanzen stark verunreinigt ist, ist deren Beseitigung nothwendig. Dieses geschieht dadurch, dass man den Niederschlag, eventuell mit dem Filter, in einem Porcellanschälchen mit Salzsäure und chloresurem Kalium behandelt, wie dies zu Anfang bei der Untersuchung auf Metallgifte (Zerstörung der organischen Substanzen) angegeben ist. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure verdünnt man mit Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Der entstehende Niederschlag wird auf dem Filter gut ausgewaschen, um anhaftende Salzsäure vollständig zu ent-

fernen, hierauf mit mässig conc. Salpetersäure (1 vol. conc. Salpetersäure und 2 vol. Wasser) kurze Zeit zum Kochen erhitzt: Mit Schwefel gemengtes Quecksilbersulfid bleibt ungelöst, während die anderen Sulfide als Nitrate in Lösung gehen.

Das Quecksilbersulfid wird in wenig Königswasser gelöst, die Lösung beinahe zur Trockne eingedampft und der Rückstand, nach dem Auflösen in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, auf Quecksilber untersucht:

- a) Mit Zinnchlorür entsteht je nach der Menge vorhandenen Quecksilbers eine weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, das auf weiteren Zusatz von Zinnchlorür zu grauem, metallischem Quecksilber reduziert wird.
- b) Einige Tropfen der quecksilberhaltigen Lösung geben auf einem blanken Kupferblech einen grauen, beim Reiben glänzend werdenden Fleck von met. Quecksilber. Erhitzt man das Kupferblech, auf welchem sich Quecksilber befindet, in einer engen, schwer schmelzbaren Röhre, so sublimirt das Quecksilber, welches mit einer Spur von Joddampf sich alsbald in das schön gefärbte Jodid verwandelt.

Die Lösung, welche die Nitrate von Blei, Kupfer und Kadmium enthält, wird beinahe zur Trockne eingedampft und der bleibende Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung das Blei als weissen schweren Niederschlag; in der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer nachgewiesen:

- a) Beim Uebersättigen mit Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit tiefblau durch die Bildung von Kupfersulfat-Ammoniak.
- b) Ferrocyankalium fällt aus einem zweiten Theil des Filtrats einen braunrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer; bei geringen Mengen Kupfer färbt sich hierbei die Flüssigkeit nur braunroth.
- c) Eine blanke Messerklinge, welche man kurze Zeit in die kupferhaltige Flüssigkeit taucht, wird verkupfert.

Um das Kadmium neben Kupfer nachzuweisen, versetzt man die mit Ammoniak erhaltene blaue Lösung mit Cyankalium bis zur vollkommenen Entfärbung und leitet Schwefelwasserstoff ein;

gelbes Kadmiumsulfid wird hierbei gefällt, während Kupfer als durch H_2S nicht fällbares Kaliumcuprocyanid in Lösung bleibt.

Ist kein Kupfer vorhanden, so leitet man zur Prüfung auf Kadmium direct in die ammoniakalische Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein.

Metallgifte III.

Untersuchung auf Zink und Chrom.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag ist noch auf Zink und Chrom zu untersuchen. Es wird in zwei Theile getheilt.

Die eine Hälfte — zur Prüfung auf Zink — wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei gewöhnlich eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt, dann Schwefelammonium zugefügt. Es entsteht hierbei stets ein Niederschlag, da es in solchen Flüssigkeiten niemals an Eisenverbindungen und Phosphatender Erden und Erdalkalien fehlt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, fügt man Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Mischung einige Zeit — mehrere Stunden — ruhig bei Seite stehen. — Es wird hierdurch der Niederschlag heller, indem das gefällte Schwefeleisen von der Essigsäure gelöst wird; ebenso gehen hierbei die Phosphate zum Theil in Lösung¹. Der bleibende Niederschlag wird auf einem Filterchen gesammelt, vollständig ausgewaschen und nach dem Austrocknen, im Porcellantiegel, eventuell sammt Filter geröstet: Der Glührückstand wird in wenig heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Zinksulfat in dieser Lösung durch folgende Reactionen nachgewiesen:

Zink.

- a) Ein Theil der Lösung wird mit nicht zu wenig Natriumacetat versetzt; trübt sich hierbei die Flüssigkeit (Ferriphosphat), so wird abfiltrirt; Schwefelwasserstoff fällt im Filtrate weisses Zinksulfid.
- b) Ein anderer Theil wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure angesäuert; ein hierbei entstehender Niederschlag ($FeP O_4$) wird abfiltrirt und im Filtrate das Zink mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

¹ Ferriphosphat $Fe(P O_4)$ ist in Essigsäure unlöslich.

c) Ein weiterer Theil wird mit Natronlauge stark übersättigt und eventuell filtrirt; Schwefelwasserstoff fällt aus dem alkalischen Filtrate Zinksulfid.

d) Ferrocyankalium fällt einen weissen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Ferrocyanzink.

Chrom.

Der zweite Theil des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird — zur Prüfung auf Chrom¹ — in einer Porcellanschale zu einem dünnen Extracte eingedampft, dann mit etwa der doppelten Menge Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Diese Mischung wird in einen glühenden Porcellantiegel, in dem sich wenig geschmolzener Salpeter befindet, allmählich eingetragen. Nachdem die Masse im Tiegel vollständig zusammengeschmolzen ist, lässt man sie erkalten und kocht den Tiegelinhalt, der bei Vorhandensein von Chrom gelb gefärbt ist, mit Wasser aus; im Filtrate wird die Chromsäure nachgewiesen:

a) Ein Theil des Filtrats wird mit Essigsäure angesäuert; Bleiacetat fällt hieraus gelbes Bleichromat.

b) Der übrige Theil des Filtrats wird mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol zum Kochen erhitzt; die ursprünglich gelb bis röthlich gefärbte Flüssigkeit nimmt hierbei eine grünliche Färbung an und es tritt gleichzeitig der charakteristische Geruch von Acetaldehyd auf.

Metallgifte IV.

Untersuchung des, nach der Zerstörung der organischen Stoffe mit Kaliumchlorat und Salzsäure, bleibenden Rückstandes auf Silber, Blei und Baryum.

Der gut ausgetrocknete Rückstand wird, eventuell mit Filter, zerrieben und mit etwa der dreifachen Menge einer Mischung aus 2 Theilen Salpeter und 1 Theil Soda gut durchmischt; diese Gemenge wird alsdann in einen glühenden Porcellantiegel nach und nach eingetragen. Hierbei werden die organischen Stoffe unter lebhafter Verpuffung durch den Salpeter oxydirt, von dem man zuletzt, wenn Alles in den Tiegel eingetragen ist, noch etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Gramm zugiebt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit

¹ Das in Säuren unlösliche Chromoxyd ist bei der Aufsuchung metallischer Gifte nicht zu berücksichtigen, weil es nicht giftig ist.

Wasser aufgeweicht und in die trübe Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in Carbonat überzuführen. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, lässt sie einige Zeit stehen und bringt den Bodensatz, der aus Baryumcarbonat, Bleicarbonat und metallischem Silber (in diesem Falle grau gefärbt) bestehen kann, auf ein Filterchen. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in mässig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Verjagung der überschüssigen Säure beinahe zur Trockne eingedampft. Die Lösung des hierbei bleibenden Rückstandes in Wasser wird auf Silber, Blei und Baryum untersucht:

Das Silber wird durch verdünnte Salzsäure als Silberchlorid gefällt; im Filtrate davon das Blei mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und im Filtrate des Bleisulfidniederschlags wird das Baryum, nachdem der Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit durch Filtration geklärt ist, mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat gefällt.

Uebersicht der Gruppe III.

Der III. Theil der ursprünglichen Substanz oder der Destillationsrückstand von I wird mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt.

Filtrat: mit Schwefelwasserstoff sättigen:		Rückstand: Metallgifte IV. Ag, Pb, Ba.
Niederschlag: mit Schwefel- ammonium und Ammoniak behandeln:	Filtrat: Metallgifte III. Zn, Cr.	
Filtrat: Metallgifte I. As, Sb, Sn, (Cu.)	Rückstand: Metallgifte II. Hg, Pb, Cu, Cd.	

IV.

Anhang.**A. Untersuchung auf Oxalsäure.**

Wenn es sich darum handelt, überhaupt nur nachzuweisen, ob in einem Untersuchungsobjecte Oxalsäure vorhanden ist oder nicht — gleichgültig ob als freie Säure, Sauerkleesalz oder Calciumoxalat —, so trocknet man einen Theil der ursprünglichen Substanz auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Alkohol, der mit 3 bis 5 ccm verdünnter Salzsäure versetzt ist, aus; hierbei geht die gesammte Oxalsäure — freie wie die vorher gebundene — in Lösung. Die heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert; ein hierbei bleibender Rückstand wird abfiltrirt und wie unten angegeben, auf Calciumoxalat geprüft; das Filtrat wird auf Oxalsäure untersucht.

- a) Untersuchung des Filtrats. Ein Theil des Filtrats wird mit Chlorcalcium, ein zweiter Theil mit Gyps-lösung versetzt; entsteht auch bei der zweiten Reaction ein weisser, krystallinischer Niederschlag, so ist Oxalsäure vorhanden. — Zum weiteren Nachweise der Oxalsäure wird der abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag gelinde geglüht; das Calciumoxalat verwandelt sich hierbei ohne Abscheidung von Kohle in Calciumcarbonat, welches nunmehr in Essigsäure leicht löslich ist. — Liegen nur Spuren von Calciumoxalat vor, so lässt man den Niederschlag in der Probirrhöhre absitzen, wäscht durch Decantiren aus und erhitzt denselben nach dem Austrocknen.
- b) Untersuchung des Rückstandes. Der oben erhaltene, in der verdünnten Essigsäure unlösliche Rückstand, der aus Calciumoxalat bestehen kann, wird in wenig ver-

dünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natriumacetat versetzt; entsteht hierbei abermals ein Niederschlag, so ist Calciumoxalat zugegen, das wie angegeben, weiter untersucht wird.

Zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure wird das gefällte und ausgewaschene Calciumoxalat in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die heisse Flüssigkeit mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung titirt.

B. Untersuchung auf Coffein, Phenacetin, Santonin, Sulfonal.

Die an dieser Stelle aufgenommenen Arzneimittel der Tabelle C des Arzneibuches lassen sich, wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Aether, nicht gut in den analytischen Gang der Gifte nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren einreihen. Diese Stoffe werden nach folgendem Verfahren leicht aufgefunden:

Ein Theil des ursprünglichen Untersuchungsobjectes wird nach dem Ansäuern mit Weinsäure auf dem Wasserbade mit nicht zu wenig absolutem Alkohol einige Zeit digerirt. Die heiss abfiltrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme verdampft und der Rückstand mit ziemlich viel Wasser zum Sieden erhitzt. Ist die Flüssigkeit stark gefärbt, so behandle man mit Thierkohle und filtrire heiss ab. Liegen grössere Mengen der in Betracht kommenden Substanzen vor, so krystallisiren diese zum Theil während des Erhaltens aus. — Die wässrige saure Flüssigkeit, eventuell sammt Krystallen wird hierauf mit Chloroform mehrere Male tüchtig ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand auf

Coffein, Phenacetin, Santonin, Sulfonal untersucht.

Coffein.

Coffein krystallisirt aus wässriger Lösung in langen, seiden-glänzenden Nadeln, welche 1 Molecül Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 230°, beginnt aber schon über 100° in farblosen Nadeln zu sublimiren. Coffein wird von 80 Theilen kaltem Wasser zu einer stark bitter schmeckenden neutralen Flüssigkeit aufgelöst. 1 Theil Coffein wird ferner von 2 Theilen kochendem Wasser, 50 Theilen Alkohol, 550 Theilen Aether und 9 Theilen Chloroform gelöst. — Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen Coffein ohne Färbung auf.

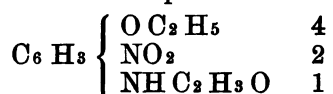
Nachweis des Coffeins:

Wird Coffein mit etwa der zehnfachen Menge starkem Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedunstet, so hinterbleibt ein röthlichbrauner Rückstand, der nach dem Erkalten durch sehr wenig Ammoniak schön purpurviolett, durch Kali- oder Natronlauge blauviolett gefärbt wird. Empfindliche Reaction auf Coffein.

Phenacetin krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 135° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leichter löslich sind. Es ist ferner ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Phenacetin unterscheidet sich von dem verwandten Acetanilid besonders dadurch, dass es die Isonitritreaction nicht giebt. Reactionen auf Phenacetin:

Phenacetin.

- a) Wird etwa 0,1 gr Phenacetin mit 1 ccm conc. Salzsäure zum Kochen erhitzt, dann mit circa 3 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten abfiltrirt, so tritt auf Zusatz einiger Tropfen Chlorkalklösung zu dem Filtrate eine schön carminrothe Färbung auf, welche beim Uebersättigen mit Ammoniak in Violettblau übergeht. Indophenolreaction. — An Stelle der Chlorkalklösung kann auch frisches Chlorwasser (etwa 5 Tropfen) oder eine 3%ige Chromsäurelösung dienen, durch welche eine mehr rubinrothe Färbung hervorgerufen wird.
- b) Verdünnte Salpetersäure (10 bis 12%ige) löst Phenacetin beim Erwärmen mit gelber bis orangerother Farbe auf; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt eventuell Nitrophenacetin



in langen, gelben Nadeln aus, die bei 103° schmelzen. Nitrophenacetin wird von kaltem Wasser nur sehr wenig, von heissem Wasser, sowie von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst.

Diese Reaction ist empfindlich und auch charakteristisch für Phenacetin; sie dient besonders zur Unterscheidung des Phenacetins vom Acetanilid und Antipyrin, welche

beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure farblose Lösungen geben.

- c) Wird Phenacetin mit wenig concentrirter Salpetersäure übergossen, so färbt es sich gelb bis orangeroth und geht mit gleicher Farbe zum Theil in Lösung. Beim Erwärmen tritt vollständig Lösung ein und während des Erkaltsens krystallisirt Nitrophenacetin aus.

Santonin. Santonin bildet farb- und geruchlose, bitter schmeckende Tafeln, die bei 170° schmelzen. Es wird von 5000 Theilen kaltem, 250 Theilen siedendem Wasser, ferner leicht von Alkohol und Chloroform gelöst; die Löslichkeit in Aether ist gering (1 : 150). Santonin färbt sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, allmählich gelb, indem wahrscheinlich ein physikalisch-Isomeres des Santonins entsteht. Die Lösung dieser gelben Modification in Alkohol lässt beim Eindampfen weisses Santonin zurück. Santonin ist als das Anhydrid der Santoninsäure aufzufassen; es wird von ätzenden und kohlensauen Alkalien zu den Salzen der einbasischen Santoninsäure gelöst. Reactionen auf Santonin:

- a) Wird Santonin mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali schwach erwärmt, so entsteht eine schön carminrothe Lösung, die allmählich eine rothgelbe, mehr und mehr verblassende Färbung annimmt. — Characteristisch.

Gelbes Santonin löst sich in alkoholischem Kali sogleich mit gelbrother Farbe auf.

- b) Werden etwa 0,01 gr Santonin mit 1 ccm Wasser und 1 ccm conc. Schwefelsäure erhitzt, so tritt keine Färbung ein; fügt man aber dieser heissen Mischung 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so tritt eine vorübergehende Violettfärbung auf.

Sulfonal. Sulfonal bildet farb-, geruch- und geschmacklose prismatische Krystalle, die bei 125° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung destilliren. 1 Theil Sulfonal wird von 500 Theilen kaltem und 15 Theilen kochendem Wasser gelöst; es ist ferner in Aether und kaltem Alkohol (1 : 65) ziemlich schwer, in siedendem Alkohol (1 : 2) und Chloroform leicht löslich. — Das Sulfonal zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen chemische Agentien aus; die Halogene, kohlensaure und ätzende Alkalien, conc. Schwefelsäure und kalte conc. Salpetersäure wirken auf Sulfonal nicht ein.

Nachweis des Sulfonals:

- a) Reaction von Vulpius. Wird Sulfonal mit etwa dem gleichen Gewichte Cyankalium innig gemischt und diese Gemenge in einer Probirröhre erhitzt, so tritt der charakteristische Geruch von Aethylmercaptan auf und die in Wasser gelöste Schmelze giebt mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. 0,02 gr Sulfonal, mit 0,5 gr Cyankalium zusammengeschmolzen, giebt noch deutlich die Rhodanreaction.
- b) Sulfonal entwickelt, beim Erhitzen mit wenig Kohlenpulver im Probirrohr, deutlichen Mercaptangeruch und sauer reagirende Dämpfe von flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure) und schwefliger Säure.
- c) Durch den Schmelzpunct: 125° C.

Bei der angegebenen Extractionsmethode zur Abscheidung von Coffein, Phenacetin, Santonin und Sulfonal werden natürlich auch diejenigen Substanzen aufgefunden, welche nach dem „STAS-OTTO'schen“ Verfahren in den sauren Aetherauszug übergehen.

C. Untersuchung von Blut.

α) Nachweis von Blutflecken.

Der Nachweis von Blut in eingetrockneten Flecken auf Stoffen, Holz, Messern, Waffen etc. wird in sicherer und unzweifelhafter Weise immer dadurch geführt, dass man aus dem Blutfarbstoff Häminkrystalle (TEICHMANN'sche Blutkrystalle, salzsaures Hämatin) herstellt. — Man erhält diese Kryställchen, wenn man die abgekratzten Blutflecken oder etwas der mit Wasser ausgezogenen Substanz mit einigen Tropfen (8 bis 16) Eisessig und einer minimalen Spur von Chlornatrium auf dem Uhrglase erwärmt, dann auf dem Wasserbade verdunstet, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist; man untersucht alsdann den Rückstand bei 300facher Vergrösserung mit dem Mikroskope. Die Häminkrystalle bilden im durchfallenden Lichte braunrothe bis schwarzbraune Krystalle, langgezogene rhombische Blättchen, die häufig gekreuzt über einander liegen. — Wenn sich die Krystalle beim erstmaligen Eindampfen nicht zeigen, so ist ein nochmaliges Verdampfen mit einigen

Tropfen Eisessig erforderlich. — Bei alten Blutflecken¹ lässt sich der Blutfarbstoff häufig nur mit Eisessig ausziehen; diese Lösung wird dann mit einer Spur Kochsalz eingedunstet.

Bemerkung. Die Gegenwart von ganz frischen Blutflecken kann auch durch den mikroskopischen Nachweis von Blutkörperchen geführt werden. — Nur wenn noch intakte Blutkörperchen vorhanden sind, ist eventuell eine Möglichkeit gegeben, durch Vergleichung der Grösse dieser Blutkörperchen mit denjenigen von Thierblut, zu entscheiden, ob im gegebenen Falle menschliches oder thierisches Blut vorliegt. Sind unveränderte Blutkörperchen nicht vorhanden, so kann eine bestimmte Entscheidung nicht getroffen werden.

Aus frisch eingetrockneten Blutflecken wird durch kaltes Wasser Methämoglobin aufgenommen, dessen Gegenwart durch spektroskopische Untersuchung festgestellt werden kann. (Siehe hierüber HOPPE-SEYLER's Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse für Aerzte und Studirende.)

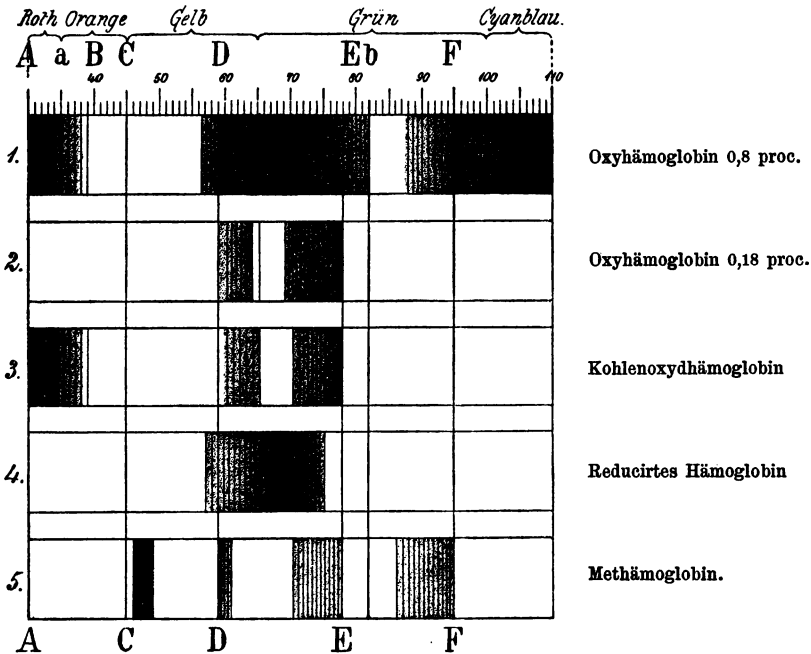
β) Nachweis von Kohlenoxydblut.

Das Kohlenoxyd ist ein directes Blutgift, indem es beim Einleiten in Blut den Sauerstoff des Oxyhämoglobins verdrängt und die festere chemische Verbindung Kohlenoxydhämoglobin bildet. Das Kohlenoxydhämoglobin ist kirschroth, nicht dichroitisch und gegen Fäulniss bei Luftabschluss vollkommen beständig. — Bei den durch Kohlenoxyd Vergifteten ist die kirschrothe Farbe des Blutes meist unmittelbar zu bemerken. Nachweis: Das Kohlenoxydhämoglobin ist verhältnissmässig leicht mit dem Spectroskope zu erkennen. Es zeigt zwei Absorptionsstreifen, die denen des Oxyhämoglobins sehr ähnlich sind, nur etwas näher an einander und mehr zum Violett hin liegen. Kohlenoxydhämoglobin unterscheidet sich vom Oxyhämoglobin wesentlich dadurch, dass die 2 Absorptionsstreifen durch reducirende Substanzen — eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Weinsäure und Ferrosulfat oder durch wenig farbloses Schwefelammonium — nicht ausgelöscht werden. — Oxyhämoglobin geht hierbei in reducirtes Hämoglobin über.

¹ Bemerkenswerth ist, dass bluthaltendes Eisenoxyd (z. B. bluthaltender Rost auf Messern, Waffen) in den meisten Fällen keine Häminkrystalle liefert.

globin über: die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins verschwinden und an Stelle des früheren, hellen Zwischenraumes tritt ein breites, diffuses Absorptionsband auf.

Fig. 8.

Die Absorptionsspectra von¹:

D. Alkaloïdreagentien.

Eine Reihe von Reagentien — die sogenannten „Allgemeinen Alkaloïdreagentien“ — geben mit den meisten Alkaloïden charakteristisch gefärbte, amorphe bis krystallinische, unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge. — Diese Reagentien geben freilich nicht ausschliesslich nur mit Alkaloïdlösungen Niederschläge, sondern verschiedene derselben, wie Platin, Gold- und Quecksilberchlorid reagiren auch mit Ammoniak und vielen Ammoniakderivaten, z. B. den Aminbasen in ganz ähnlicher Weise. Es hat dies seinen Grund darin, dass die Alkaloïde selbst Ammoniakabkömmlinge, nämlich tertiäre oder sogenannte Nitrilbasen darstellen, mit Ausnahme des Coniins, welches eine secundäre Base ist.

¹ Die Absorptionsspectra sind nach HOPPE-SEYLER „Physiologische Chemie“ angefertigt.

Die allgemeinen Alkaloïdreagentien verwendet man insbesondere dazu, um zu constatiren, ob überhaupt ein Alkaloïd oder sonst ein basischer Körper vorliegt oder nicht. Hinterlässt der Aetherauszug aus der alkalischen Lösung, nach dem STAS-OTTO'schen Verfahren, nur einen geringen Rückstand, so untersucht man diesen zunächst nach seinem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloïdreagentien, bevor man auf die einzelnen Alkaloïde prüft. Zur Ausführung der Reactionen nimmt man die wässerige, durch eine Spur Salzsäure bewirkte Lösung des Alkaloïdsalzes; auch die Lösungen der in Wasser leichter löslichen Alkaloïde reagiren in den meisten Fällen.

Die hauptsächlichsten allgemeinen Alkaloïdreagentien sind:

Platinchlorid — die neutrale, wässerige Lösung etwa 1:20 — erzeugt gelblichweisse bis gelbe, meistens körnig krystallinische Niederschläge, die dem Platinsalmiak analoge Doppelsalze darstellen.

Quecksilberchlorid — wässerige Lösung 1:20 — giebt weisse bis gelbliche, meistens amorphe, allmählich krystallinisch werdende Niederschläge.

Goldchlorid — wässerige neutrale Lösung 1:30 — bewirkt weisse, gelbe oder braune amorphe Niederschläge, die zum Theil leicht zersetzlich sind unter Abscheidung von metallischem Gold.

Jodlösung — Jod-Jodkaliumlösung; eine Auflösung von 1 Theil Jod, 2 Theilen Jodkalium in 50 Theilen Wasser — ruft braune, meistens flockige Niederschläge hervor.

Kaliumquecksilberjodid — MAYER's Reagens. — Eine Auflösung von 1,35 gr Quecksilberchlorid und 5 gr Jodkalium in 100 gr Wasser — giebt meistens amorphe, weisse bis gelbliche Niederschläge, die allmählich krystallinisch werden.

Kaliumwismuthjodid. — DRAGENDORFF's Reagens. — Man löst Wismuthjodid in einer warmen concentrirten wässerigen Lösung von Jodkalium auf und setzt das gleiche Volumen der Jodkaliumlösung hinzu. Es giebt schön orangerothe, meistens amorphe Niederschläge.

Phosphormolybdänsäure. — SONNENSCHN's Reagens. — Zur Darstellung des Reagens sättigt man eine wässerige Lösung von Natriumcarbonat mit reiner Molybdänsäure, fügt auf 5 Theile der Säure 1 Theil krystallisirtes Dinatriumphosphat hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt und löst den Rückstand in Wasser.

Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so viel Salpetersäure, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. — Dies Reagens giebt mit Alkaloïdlösungen amorphe, gelbliche Niederschläge, die manchmal durch Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd nach einiger Zeit eine grünliche bis bläuliche Färbung annehmen.

Phosphorwolframsäure. — SCHEIBLER's Reagens. — Man setzt zur wässerigen Lösung von wolframsaurem Natrium wenig officinelle Phosphorsäure; giebt ähnliche Niederschläge wie das vorhergehende Reagens.

Gerbstofflösung — wässerige Lösung 1:10 — bewirkt weissliche oder gelbliche, flockige Niederschläge, welche in Salzsäure zum Theil löslich sind. Durch Behandeln dieser Gerbstoffniederschläge mit Blei- oder Zinkcarbonat, Eindampfen und Extraktion des Rückstandes mit Aether, Alkohol oder Chloroform können die Alkaloïde zum Theil wieder gewonnen werden.

Pikrinsäure — die wässerige concentrirte Lösung — erzeugt gelbe, krystallinische oder amorphe, bald krystallinisch werdende Niederschläge.

Zwei specielle Alkaloïdreagentien sind:

ERDMANN's Reagens: eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure. 20 ccm conc. Schwefelsäure werden mit 10 Tropfen einer Lösung von 6 Tropfen conc. Salpetersäure in 100 ccm Wasser gemischt.

FRÖHDE's Reagens: eine Auflösung von Molybdänsäure in conc. Schwefelsäure; 5 mgr Molybdänsäure oder des Natriumsalzes der Säure werden in 1 ccm heisser conc. Schwefelsäure aufgelöst. Diese Lösung, die farblos sein soll, ist vor dem Gebrauche darzustellen.

Concentrirtes FRÖHDE'sches Reagens enthält auf 1 ccm conc. Schwefelsäure 0,01 gr molybdänsaures Natrium.

Sachregister.

- Acetanilid 20.
 Alkaloide, Auffindung nach Stas-Otto 16, 21.
 Alkaloïdreagentien, allgemeine und specielle 61.
 Alkohol, Nachweis 13.
 Ameisensäure aus Chloralhydrat, Nachweis 12.
 Anilin 12, 21, 24.
 Antimon, Nachweis 42, 48.
 Antimonspiegel und Flecken 44.
 Antimonwasserstoff, Verhalten gegen Silbernitrat 45.
 Antipyrin 20.
 Apomorphin 31.
 Arsen, Nachweis 42 u. f.
 Arsenspiegel und Flecken 43.
 — Unterscheidung von Antimonspiegel und Flecken 44.
 Arsenwasserstoff, Verhalten gegen Silbernitrat 44.
 Arsennachweis nach Berzelius-Marsh 42.
 — — Fresenius-v. Babo 46.
 Arsenprobe des Arzneibuches für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe, 47.
 Arsenprobe der Pharmac. Germ. ed. II, 48.
 Atropin 28.
 Baryum 52.
 Berthelot'sche Alkoholreaction 14.
 Berzelius-Marsh'scher Apparat 42.
 Bettendorff'sche Arsenprobe 47.
 Blausäure, Nachweis 7.
 — und einfache Cyanide neben Blutlaugensalz, Nachweis 8.
 Blei 49.
 Blondlot'scher Apparat 5.
 Blutlaugensalz, gelbes 8.
 Blutflecken, Nachweis 59.
 Brucin 27.
 Carbolsäure, Nachweis 9.
 — neben Anilin, Nachweis 10.
 Chinin 29.
 Chloralhydrat 12.
 Chloroform, Nachweis 11.
 Cocaïn 30.
 Codeïn 24.
 Coffein 21, 56.
 Colchicin 18.
 Coniïn 22.
 Chrom 52, 54.
 Chromoxyd 52.
 Destillation der flüchtigen Gifte 2.
 Digitalin 18.
 Dragendorff's Reagens 62.
 Erdmann's Reagens 26, 63.
 Extractionsverfahren nach Stas-Otto 16.
 Fresenius-v. Babo'scher Apparat zum Arsennachweis 46.
 Fröhde's Reagens 32, 33, 63.
 Gerbstofflösung, Alkaloïdreagens 63.
 Gifte, Classification 1.
 Guajacharkupferpapier 7.
 Goldchloridlösung, Reagens 62.
 Gutzeit'sche Arsenprobe 48.
 Haeminkrystalle 59.
 Haemoglobin, reducirtes, Absorptionsspectrum 61.
 Herapathitreaction 29.

Homotrop
Husemann

Indopher
Isomitrid
Jodlösung

Kadmium
Kalium

Kleesa
Kohle
Kupfer

Lieb

Mar
Me
Me
Me
Me

Mi
Mi

Mo

Na
Ni
Ni

0
0
0

F
F
F

Homatropin 28.
Husemann'sche Reaction 32, 33.

Indophenolreaction 20, 57.
Isonitritreaction 11, 13.
Jodlösung, Reagens 62.

Kadmium 50.
Kaliumquecksilberjodid, Reagens 62.
— wismuthjodid, Reagens 62.
Kleesalz, Nachweis 55.
Kohlenoxyd im Blute, Nachweis 60.
Kupfer 41, 48.

Lieben'sche Reaction 13.

Marsh'scher Apparat 42.
Meconin 35.
Meconsäure 35.
Metallgifte 39.
Meyer's Verfahren zur Trennung von
Arsen, Antimon und Zinn 41.
Millon's Reagens, Darstellung 10.
Mitscherlich'scher Apparat zum Phos-
phornachweis 3.
Morphin 31 u. f.

Narcotin 25.
Nicotin 23.
Nitrobenzol 13.

Opium, Nachweis 34.
Oxalsäure, Auffindung und Nachweis 55.
Oxyhaemoglobin 61.

Pellagri'sche Reaction 32, 33.
Phenacetin 56.
Phenol 9.
Phosphor, Nachweis nach Mitscherlich 2.
— — — Blondlot-Du-
sart 5.
Phosphorige Säure, Nachweis 4.
Phosphormolybdänsäure, Reagens 62.
— wolframsäure, Reagens 63.
Physostigmin 22.

Pikrotoxin 17.
Pikrinsäure, Auffindung und Nachweis 19.
— Reagens 63.
Platinchloridlösung, Reagens 62.
Ptomaine 36.

Quecksilber, Auffindung und Nachweis 49.
Quecksilberchloridlösung, Reagens 62.
Quecksilbercyanid, Nachweis 9.
— neben Blutlaugensalz,
Nachweis 9.

Roussin'sche Krystalle 24.

Salicylsäure 19.
Santonin 56.
Scheibler's Reagens 63.
Schwefelwasserstoffgas, reines für foren-
sisch-chemische Untersuchungen 40.
Silber, Auffindung und Nachweis 52.
Sonnenschein's Reagens 62.
Stas-Otto'sches Extractionsverfahren zur
Auffindung der nicht flüchtigen org.
Gifte 16.
Strychnin 26.
Sulfonal 58.

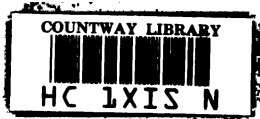
Teichmann'sche Blutkrystalle 59.
Thalleiochinreaction 29.

Uebersicht der Gruppe I 15.
— — — II 37.
— — — III 54.

Veratrin 24.
Vitali'sche Atropinreaction 28.
Vulpus'sche Sulfonalreaction 59.

Weppen'sche Reaction 24.

Zerstörung der organ. Substanz z. Unter-
suchung auf Metallgifte 39.
Zink, Auffindung und Nachweis 51.
Zinn, — — — 48.



Cloetta's Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre.

Siebente, mit Berücksichtigung des neuen deutschen Arzneibuches
umgearbeitete Auflage

herausgegeben von

Dr. W. Filehne,

Professor an der Universität Breslau.

Broschirt M. 6. —

Gebunden in Ganzleinen M. 7. —

Professor Dr. Penzoldt, der Verfasser eines Lehrbuches der klinischen Arzneibehandlung, urtheilt im Archiv für klinische Medicin, 42. Bd., 6. Heft, wie folgt:

„Das Lehrbuch, welches hier in Kürze angezeigt werden soll, hat unter Cloetta's Namen seinen Weg bereits gemacht und sich in wenig Jahren eine grosse Verbreitung zu erringen gewusst. Es steht zu erwarten, dass es durch die Bearbeitung Filehne's den gewonnenen Ruf nicht nur erhalten, sondern noch vermehren wird. Denn es entspricht zunächst in hohem Maasse dem Bedürfnisse der Studirenden. Während dieselben in Klinik und Poliklinik, sowie in ausführlichen Vorlesungen die Bedingungen und die Art der Anwendung von Arzneimitteln lernen sollen, bietet ihnen dieses Buch die Gelegenheit, sich an der Hand kurzgefasster therapeutischer Indicationen über das eigentliche Wesen der Arzneiwirkung auf den gesunden und kranken Körper zu belehren. Und dieses Studium wird ihnen durch eine klare, anregende, sich auf das Wesentliche beschränkende, die Diskussion widersprechender Ansichten möglichst vermeidende Darstellung ausserordentlich erleichtert. Dazu kommt noch die Bequemlichkeit, in demselben Buch die Anleitung zur Erlernung der Arzneiverordnungen zu besitzen, welche zwar die praktischen Uebungen nicht zu ersetzen, aber doch wesentlich zu unterstützen vermag.

Für die innern Kliniker und Praktiker ist die vorliegende Arzneimittellehre ein kurzes, praktisches **Nachschlagewerk**, wenn sie sich über dieses oder jenes Medicament rasch informieren wollen. Dem Praktiker wird es gerade mit Hilfe dieses Buches leicht sein, diejenige Einsicht in die chemischen und physikalischen Wirkungen der Arzneistoffe im Thierkörper zu gewinnen, welche zu einer sicheren und zielbewussten Anwendung in der Praxis unentbehrlich ist. Daher zweifelt Referent nicht, dass das vortrefflich ausgestattete und übersichtlich angeordnete Buch sich auch in diesen Kreisen zahlreiche Freunde erwerben wird.

Ebenso günstig spricht sich Dr. Rabow, Berlin, in den Therapeutischen Monatsheften 1888 Heft 3 und 1890 Heft 1 aus.

„Dieses ausgezeichnete Werk, welches in 8 Jahren 6 Auflagen erlebt hat, ist gerade zum Studium und Nachschlagen über die Wirkungsweise der verschiedenen Mittel geeignet, denn es ist nicht bloss im engen Rahmen einer Arzneimittellehre geschrieben, sondern umfasst in reichem Maasse die Toxikologie und Therapie bei Vergiftungen; einen Anhang bildet die Arzneiverordnungslehre, welche gleichfalls viel Wissenswertes bietet und zur Ergänzung der meist sehr trockenen Schriften „Ueber pharmaceutische Rezeptur“ dient.

Das Werk sollte in keiner Apotheke fehlen, zumal der Preis, „7 Mk.“ für 23 Bogen in gefälligem Einband mit **gediegenstem Inhalte**, ein sehr geringer ist.“

Dr. Carl Schaedler.

Druck von C. A. Wagner in Freiburg i. B.